

JUL 20 1926

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Akademie
der Wissenschaften

46. Band, 10. Heft

(Mit 17 Textfiguren)

(Ausgegeben am 2. Juni 1926)

Wien 1925

Hölder-Pichler-Tempsky, A.-G., Wien und Leipzig
Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien

Druck der Österreichischen Staatsdruckerei

Inhalt

	Seite
Friedrich A. und Brüda B., Zur Kenntnis des Lignins. II. Mitteilung. Über die Darstellung von Primärlignin	597
Zellner J., Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. XII. Zur Chemie der Rinden. 3. Mitteilung	611
Braunhauser J., Zur Chemie heterotropher Phanerogamen. VI. Mitteilung . .	631
Andreasch R., Über Carbamid- und Guanidinderivate der Sulfofettsäuren. IV. Mitteilung	639
Kremann R. und Bayer K., Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen. XVI. Mitteilung. Die Elektrolyse von Legierungen des Silbers mit Sn, Sb, Bi und Pb. (Mit 17 Textfiguren)	649
Kohn M. und Segel A., Gebromte Nitro- und Dinitrokresole. XIX. Mitteilung über Bromphenole	661
Schmid L. und Becker B., Kondensation von 2-Amino-Pyridin mit Thiophosgen	671
Schmid L. und Becker B., Kondensation von 2-Amino-Pyridin mit aliphatischen Aldehyden	675
Weissenberger G., Baumgarten St. und Henke R., Über die Adsorption an Kohle aus zähflüssigen Medien. II. Mitteilung	679

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Hölzl F.,** Organische Säuren und Basen in nichtwässrigen Lösungen. I. Mitteilung.
- Skrabal A. und Hugetz A. M.,** Über den Einfluß der Alkoholkomponente auf die Verseifungsgeschwindigkeit der Essigsäureester.
- Skrabal A. und Zlatewa M.,** Über die Verseifungsgeschwindigkeit des Tetra-cetylpentaerythrits.
- Kailan A. und Schroth J.,** Über die elektrische Leitfähigkeit von Gemischen von Salz- und Schwefelsäure mit Orthophosphorsäuren verschiedener Herstellungsart.
- Müller R., Griengl F. und Mollang J.,** Zur Elektrochemie. nicht wässriger Lösungen. VII. Mitteilung. Leitfähigkeitsmessungen an verdünnten Lösungen von Silbernitrat in zwölf organischen Lösungsmitteln und Bestimmung der Grenzwerte des molaren Leitvermögens. (Mit 14 Textfiguren.)
- Kailan A. und Schroth J.,** Über die Veresterung der Malonsäure durch glyzerinische Salzsäure.

Zur Kenntnis des Lignins

II. Mitteilung

Über die Darstellung von Primärlignin

Von

Alfred Friedrich und Botho Brüda

(Aus dem medizinisch-chemischen Institute der Universität Wien)

(Vorgelegt in der Sitzung vom 22. Oktober 1925)

In der vorangehenden Mitteilung¹ wurde über die Gewinnung eines in organischen Lösungsmitteln löslichen Lignins mit hohem Methoxylgehalt berichtet, welches zur Unterscheidung von anderen Ligninen als Primärlignin bezeichnet wurde. Mit der Darstellung des Primärlignins, in welchem die Inkrustsubstanz des Holzes in einer von den zahlreichen Begleit- und Bildungsstoffen des Holzes befreiten und wahrscheinlich nur wenig veränderten Form vorliegt, ergeben sich auch weitere die Chemie des Lignins und des Holzes betreffende Fragen.

So ist es für die Chemie des Lignins im allgemeinen von Interesse zu wissen, ob das gesamte, im Holz vorhandene Lignin das nach der beschriebenen Methode gewinnbare Primärlignin ist oder ob sich noch andere Lignine oder ligninähnliche Substanzen im Holze vorfinden. Diese Frage ist um so naheliegender als die Ausbeuten an Primärlignin durchschnittlich 13 bis 14% (bezogen auf die angewandte Holzmenge) betragen, indes nach der Methode von Willstätter und Zechmeister² sowie nach vielen anderen Methoden das Lignin in Ausbeuten bis zu 30% erhalten wird. Die große Empfindlichkeit des Primärlignins gegen chemische Einflüsse und der Umstand, daß dasselbe durch hochkonzentrierte Salzsäure unter Abspaltung von Methoxyl leicht zu einem nur mehr in Lauge löslichen, huminartigen Produkte kondensiert wird, ergeben die Möglichkeit, daß die Dauer der Hydrolyse bei der Primärlignindarstellung auf das zu gewinnende Lignin Einfluß haben kann und die Eigenschaften der gewonnenen Produkte zum Teil bedingt. Zur Klärung dieser elementaren Fragen wurde eine möglichst quantitative Bestimmung und Untersuchung sämtlicher im Holz vorhandenen Stoffe durchgeführt, ferner der Einfluß der Hydrolyse auf das zu gewinnende Primärlignin eingehend studiert. Für diese Untersuchungen wurde das Holz der Weißbuche gewählt.

¹ Monatshefte für Chemie. 46. Bd., 1. u. 2. Heft (1925).

² Ber. 46, 2401 (1913).

Bei den ersten Versuchen, ein Lignin durch Hydrolyse des Holzes mit 16% Salzsäure darzustellen, wurde die ursprüngliche Methode von Grüß¹ dadurch verbessert, daß zunächst eine restlose Entfernung der Harzanteile durchgeführt wurde. Diese Abänderung ergab sich aus der einfachen Überlegung, daß vor der Hydrolyse des Holzes alle im Alkohol löslichen Anteile des Holzes entfernt werden müssen, da nach der Hydrolyse desselben das Primärlignin durch Alkoholextraktionen gewonnen wird. Die quantitative Entfernung der Harze ist jedoch nicht nur für die Gewinnung des Primärlignins, sondern ganz allgemein für die Ligningewinnung von Bedeutung, wie sich aus nachstehender Untersuchung ergibt. Zur Gewinnung der Harze wird nach Angabe der verschiedenen Autoren² das Holz mit Alkohol, Benzol, Äther oder Gemischen dieser Lösungsmitteln entweder nur gewaschen oder extrahiert. Ob die Extraktion bis zur Erschöpfung des Materials durchgeführt wurde, ist nicht ersichtlich. Der Harzgehalt der verschiedenen Hölzer wird mit 0·7 bis 3% angegeben,³ bei der Buche z. B. mit rund 0·8%. Wir fanden jedoch, daß zur quantitativen Entfernung der Harze der feine Holzstaub mindestens 7 Stunden im Soxhletapparat extrahiert werden muß und erhielten bei Anwendung eines Gemisches von Benzol-Alkohol (1:1) als Extraktionsmittel nach zwölfstündiger Extraktion eine Ausbeute (Harze, Wachse) von rund 3%. Ähnliche Ausbeuten bekamen wir bei gleichartiger Extraktion mit Äther allein. Diese Ausbeuten, welche die in der Literatur angegebenen bis auf das Vierfache übersteigen, wurden wiederholt gefunden und sowohl durch Wägung des gewonnenen Harzes als auch durch die Gewichtsabnahme des Holzes bestimmt. Wesentlicher als die große Ausbeute an Harzen ist jedoch die Veränderung, welche durch diese erschöpfende Extraktion in den analytischen Daten des Holzes eintritt. Das Weißbuchenholz (lufttrocken, 8% Feuchtigkeit) ergab vor der Extraktion einen Methoxylgehalt von 7·5% und einen Gehalt an furfurolerzeugenden Substanzen (berechnet auf Pentosan) von 26·7%. Nach der Entharzung zeigte das Holz einen Methoxylgehalt von 5·20% und einen Gehalt an furfurolerzeugenden Substanzen von 9·77%. Der Methoxylgehalt des Holzes ist also durch die Harzextraktion um mehr als ein Drittel gesunken. Das isolierte, von den Extraktionsmitteln restlos befreite Harz ergab einen Methoxylgehalt von 5·2%. Berechnet man auf Grund des Methoxylgehaltes und der Ausbeute des Harzes die Erniedrigung, welche der Methoxylgehalt des Holzes durch die Entfernung der Harze erfahren muß, so zeigt sich, daß dieselbe nur einen Teil der tatsächlichen Senkung des Methoxylgehaltes ausmacht. Der restliche Teil dürfte wahrscheinlich

¹ Ber. d. bot. Ges. 38, 361 (1920), Ref. Zentralbl., 1921, II., 979.

² Literatur siehe Riefenstahl, »Der gegenwärtige Stand der Ligninchemie«, Zeitschr. f. angew. Chemie 169 (1924).

³ Hans Pringsheim, »Die Polysaccharide«, 2. Aufl. Verlag Julius Springer, Berlin, 1923.

auf ätherische Öle fallen, die gleichzeitig mit den Harzen extrahiert werden, jedoch beim Abdampfen des Extraktionsmittels mit diesem übergehen.

In der Literatur finden sich einige Arbeiten¹ über den Ligningehalt der verschiedenen Hölzer, in welchen derselbe aus der Methylzahl des Holzes durch Umrechnung ermittelt wird. Die errechneten Ligninwerte sind außergewöhnlich hoch, da das Holz ohne Vorbehandlung in Form von Holzschliff oder von Holzspänen zur Methoxylbestimmung herangezogen wurde. Wie später gezeigt werden soll, ist nur der Methoxylgehalt des quantitativ entharzten Holzes der vorhandenen Menge Lignin entsprechend.

Die gewonnenen Harze zeigen außer dem Methoxylgehalt noch eine Reihe von Eigenschaften, in welchen sie mit dem Lignin übereinstimmen. Die Elementaranalysen der bei 100° getrockneten Harze ergab bei einem Aschengehalt von 5·42% einen Kohlenstoffgehalt von 63·2% und einen Wasserstoffgehalt von 7·3%, berechnet auf aschefreies Material. Dieser Kohlenstoffgehalt ist derselbe wie er bei Primärlignin des Fichtenholzes gefunden wurde, der Wasserstoffgehalt ungefähr um 1% höher als dieser. Unterwirft man die Harze einer Hydrolyse mit hochkonzentrierter Salzsäure, so werden nur 5% hydrolysiert, indeß 95% gleich dem Lignin gegen diese Hydrolyse beständig sind. Das Harz, welches nach der Hydrolyse keinen Aschengehalt zeigt, ergibt einen Kohlenstoffgehalt von 65·1% und einen Wasserstoffgehalt von 6·1%. Es ist in organischen Lösungsmitteln schwerer löslich als vor der Hydrolyse. Die Harze sind somit zum Unterschied von den anderen Stoffen des Holzes im nachfolgenden, für das Lignin charakteristischen chemischen Verhalten demselben analog:

1. Die Harze zeigen einen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, der mit den in der Literatur angegebenen Daten² der Lignine gut übereinstimmt und enthalten Methoxylgruppen.

2. Die Harze und das Primärlignin bilden die in organischen Lösungsmitteln leicht löslichen, festen Stoffe des Holzes.

3. Die Harze werden von hochkonzentrierter Salzsäure nicht hydrolysiert und zeigen bei dieser Behandlung ein dem Primärlignin analoges Verhalten.

Diese Untersuchungen zeigen einerseits, wie wesentlich die quantitative Entfernung der Harze für die Gewinnung eines einheitlichen Lignins ist, andererseits, daß die Verunreinigung eines Lignins durch Harze in den analytischen Daten des Lignins kaum zum Ausdruck kommen kann.

¹ Abderhalden, »Biochemisches Handlexikon«. 2. Bd., p. 241 (1911). Verlag Julius Springer. Berlin.

² Riefenstahl, »Der gegenwärtige Stand der Ligninchemie«. Zeitschr. für angew. Chemie 169 (1924).

Nach der Harzextraktion wird das Holz durch Auslaugen mit kalter, fünfprozentiger Natronlauge, wie dies im experimentellen Teil näher beschrieben ist, von Gummistoffen befreit. Die Ausbeute an Holzgummi wurde bei der Weißbuche mit 27% (bezogen auf die angewandte Holzmenge) gefunden. Diese Ausbeute stimmt mit den Angaben der Literatur¹ überein. Nach der Befreiung von Gummi zeigt das Holz einen Methoxylgehalt von 6.6% und einen Pentosangehalt von 14.3%. Die gefundene Erhöhung des Methoxylgehaltes von 5.5% des entharzten Holzes auf 6.6% des entharzten und entgummierten Holzes stimmt mit der durch die Entnahme des Holzgummis zu errechnenden Erhöhung des Methoxylgehaltes überein. Der auf Pentosan berechnete Wert für furfurolerzeugende Substanzen wurde experimentell höher gefunden als der theoretisch berechnete. Das so vorbehandelte Holz gelangt nach Entfernung der Lauge lufttrocken zur Hydrolyse mit 16prozentiger Salzsäure. Von der ursprünglich angewandten Holzmenge kommen hierfür nur mehr 70% in Betracht; der Verlust von 30% ergibt sich aus 3% Harzen und 27% Holzgummi.

Zur Gewinnung des Lignins nach der Methode von Grüß wird das vorbehandelte Holz mit dem gleichen Volumen 16prozentiger Salzsäure verrieben und durch 48 Stunden sich selbst überlassen. Dann erfolgt die Extraktion des Lignins mittels Alkohols. In der I. Mitteilung wurde bereits hervorgehoben, daß die Extraktion des Lignins nur dann gelingt, wenn das Holz im salzsäurefeuchten Zustande zur Extraktion mit Alkohol gelangt. Entfernt man vor der Extraktion die Salzsäure, so bleibt das Holz unverändert. Die vorliegenden systematischen Untersuchungen über den Einfluß der Hydrolyse auf das Lignin haben gezeigt, daß die der Alkoholextraktion vorangehende Hydrolyse des Holzes prinzipiell nicht nötig ist. Die Anwesenheit von Salzsäure bei der Alkoholextraktion allein genügt, um das Lignin in Lösung zu bringen. Die Vorhydrolyse hat jedoch Einfluß auf die Ausbeuten an Lignin, wie aus der später folgenden Tabelle ersichtlich.

Das Gesamtergebnis dieser Versuche ist folgendes: Von dem gesamten, im Holz vorhandenen Lignin können 90% durch entsprechende Hydrolyse mit 16prozentiger Salzsäure und Alkoholextraktion als Primärlignin gewonnen werden. Bis zu einer Hydrolysendauer von 48 Stunden bleiben die gewonnenen Primärlignine in ihren analytischen Daten annähernd gleich, nur in der Farbe der Produkte zeigt sich eine Abstufung, als mit zunehmender Hydrolysendauer die Produkte ein dunkleres Aussehen bekommen. Bei Hydrolysen über 48 Stunden zeigen die gewonnenen Lignine eine Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes und eine Senkung des Methoxylgehaltes. Der gleiche Fall tritt ein, wenn zur Hydrolyse eine stärkere Salzsäure verwendet wird. Es ist nicht möglich, durch

¹ Czapek, »Biochemie der Pflanzen«. I., p. 686 bis 687. Verlag Gustav Fischer, Jena (1922).

einmalige Hydrolyse des Holzes das gesamte Primärlignin zu gewinnen; erst die Vereinigung mit der Ausbeute der zweiten Hydrolyse ergibt den größten Teil des auf die genannte Weise

Dauer der Hydrolyse (in Stunden)		C	H	OCH ₃	Ausbeute	Gesamt- ausbeute
I. Hydrolyse	II. Hydrolyse	in Prozenten				
—	—	59·87 59·88	5·83 5·85	27·59 27·57	5	—
3	—	—	—	—	5	12·5
	5	—	—	—	7·5	
6	—	—	—	—	7·5	13·5
	18	—	—	—	6	
9	21	—	—	—	9 5	14
	—	60·16 59·73	6·07 6·11	27·72 27·32	9	
24	—	60·02 60·32	6·15 6·10	27·17 27·07	9	—
	—	60·28 59·98	5·87 6·08	26·88 27·13	9	
48	24	60·54 60·62	6·11 6·15	26·08 25·67	4	13
	48	60·81 60·76	5·94 6·12	25·25 25·65	4·5	
	—	61·24 61·35	6·38 6·20	23·61 23·00	9·5	—
48 (HCl d = 1·17)		60·89 60·50	5·44 5·68	24·46 23·88	11·25	—

gewinnbaren Primärlignins. Sämtliche gewonnene Lignine sind fast frei von furfurolerzeugenden Substanzen.

Bei der quantitativen Pentosanbestimmung nach Tollens tritt nur eine Rotfärbung der salzsauren Phloroglucinlösung auf. Die Ergebnisse der Hydrolysenversuche sind aus vorstehender Tabelle ersichtlich. Alle Hydrolysen, mit Ausnahme der am Schluß speziell bezeichneten Hydrolyse, wurden mit 16prozentiger Salzsäure ausgeführt. Unter »Hydrolyse II« ist die Hydrolyse des nach Entnahme von Lignin zurückbleibenden Holzurückstandes zu verstehen.

Der Methoxylgehalt des Holzurückstandes sinkt entsprechend der Menge des gewonnenen Lignins.

Mit zwei Hydrolysen ist das Material fast erschöpft, bei einer dritten Hydrolyse können nur mehr geringe Mengen Primärlignin gewonnen werden. Dennoch enthält das Holz nach vollständiger Entnahme von Primärlignin 0·6% Methoxyl, was in bezug auf das Weißbuchenholz einem Primärligningehalt von 1·6% entsprechen würde. Die Gewinnung dieses etwa im Holzurückstand verbleibenden Lignins wurde zunächst nach der Methode von Willstätter und Zechmeister versucht. Das dabei erhaltene Produkt hat einen Methoxylgehalt von 13·3% und wurde in einer Ausbeute von rund 2% bezogen auf ursprüngliches Weißbuchenholz, erhalten. Es blieb somit die Frage offen, ob es sich bei diesem im Holzurückstand verbleibenden Lignin um ein zweites Lignin mit niederem Methoxylgehalt handelt oder ob nur ein schwer von der Zellulose trennbares Lignin vorliegt. Zur Entscheidung dieser Frage wurde eine energische Hydrolyse versucht, und zwar in der Weise, daß der Holzurückstand im dreifachen Volumen hochkonzentrierter Salzsäure aufgeschwemmt wurde und nun unter gleichzeitigem Einleiten von Chlorwasserstoffgas einer zehnstündigen Hydrolyse unterworfen wurde. Das bei diesem Versuch erhaltene Lignin war wesentlich verschieden von dem nach der Methode von Willstätter und Zechmeister gewonnenen Produkte. Es zeigte einen Methoxylgehalt von 15·67%, einen Kohlenstoffgehalt von 61·27%, einen Wasserstoffgehalt von 5·98% und entsprach in seiner Ausbeute genau der für ein Primärlignin berechneten Menge von 1·6%. Dieser Versuch zeigt, daß die Hydrolyse des Holzes nach der Methode von Willstätter und Zechmeister keine vollständige ist. Die analytischen Daten dieses bei der energischen Hydrolyse des Holzurückstandes gewonnenen Lignins sind denen des durch hochkonzentrierte Salzsäure kondensierten Primärlignins der Weißbuche ähnlich. Da die Ausbeuten an diesem Lignin ebenfalls der theoretischen Menge Primärlignin entsprechen, so ist es sehr wahrscheinlich, daß es sich bei diesem nach der Methode der Primärlignindarstellung nicht gewinnbaren Lignin nur um ein fester an die Zellulose gebundenes Primärlignin handelt, zum mindesten kann es von diesem nicht wesentlich verschieden sein. Mit der Gewinnung dieses Lignins ist das Holz quantitativ aufgearbeitet.

Die Zusammensetzung des Weißbuchenholzes ist sonach folgende:

1. Feuchtigkeitsgehalt 8⁰/₀
2. Alkohol-Benzolextrakt (Harze, Wachse und ätherische Öle) 3⁰/₀
3. Extrakt mit fünfprozentiger Natronlauge (Holzgummi) 27⁰/₀
4. Primärlignin 15⁰/₀
5. Restliches, bei energischer Hydrolyse aus dem Holzurückstand gewinnbares Lignin 1·6⁰/₀
6. In hochkonzentrierter Salzsäure löslicher Anteil (Zellulose, Hemizellulosen, furfurolerzeugende Substanzen und 0·8⁰/₀ Asche) 45·4⁰/₀.

Die vorliegenden Untersuchungen geben einen vollkommenen Aufschluß über die eingangs erwähnten Differenzen in den Ausbeuten von Primärlignin und den nach anderen Methoden dargestellten Ligninen. Nachdem, wie gezeigt wurde, der Ligningehalt eines Holzes direkt dem Methoxylgehalt des quantitativ entharzten Holzes entspricht, ergibt sich für das Holz der Weißbuche (lufttrocken) von vornherein nur ein Gesamtligningehalt von 16 bis 17⁰/₀. Die hohen Ausbeuten an Lignin, welche bei der Methode von Willstätter und Zechmeister gewonnen werden, ergeben sich erstens aus dem Umstande, daß mangelhaft oder gar nicht entharztes Material zur Lignindarstellung herangezogen wurde, infolgedessen die Harzanteile mit dem Lignin als nicht hydrolisierbarer Anteil zurückbleiben und die Ausbeute um mindestens 3⁰/₀ steigern. Zweitens ist bei der Darstellung von Lignin nach der genannten Methode noch zu berücksichtigen, daß die Behandlung eines Holzes mit hochkonzentrierter Salzsäure nicht genügt, den hydrolysierbaren Anteil des Holzes restlos in Lösung zu bringen, was sich darin zeigt, daß die so gewonnenen Lignine noch deutliche Holzstruktur erkennen lassen. Das Primärlignin sowohl, als auch das aus dem Holzurückstand durch energische Hydrolyse gewonnene, restliche Lignin sind amorphe Pulver.

In der folgenden III. Mitteilung wird über das Primärlignin des Weißbuchen-, Föhren- und Birnenholzes berichtet.

Experimenteller Teil.

Das Weißbuchenholz.

Das zur Untersuchung verwendete Sägemehl der Weißbuche wurde mittels eines feinen Siebes von den gröberen Anteilen befreit und nur der feine Holzstaub als Ausgangsmaterial benützt.

Analysen des Holzes.

a) Bestimmung der Feuchtigkeit des lufttrockenen Holzes:

32·379 mg Holzmehl wurden erst 4 Stunden im Trockenschrank bei 70°, dann 12 Stunden im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Gewichtsverlust 2·595 mg. Beim weiteren zweitägigen Trocknen im Vakuumexsikkator blieb das Holz gewichtskonstant. Feuchtigkeit = 8⁰/₀.

b) Methoxylbestimmung:

3·097 mg Holz (lufttrocken) geben 1·750 mg AgJ, 7·46⁰/₀ CH₃O.

4·307 mg » » » 2·470 mg AgJ, 7·57⁰/₀ CH₃O.

c) Quantitative Bestimmung der furfurolerzeugenden Substanzen nach Tollens:

30·865 mg Holz (lufttrocken) geben 8·683 mg Furfurolphloroglucid, auf Pentosan berechnet 26·70⁰/₀.

d) Aschebestimmung:

4·499 mg Holz (lufttrocken) geben 0·037 mg Asche = 0·82⁰/₀.

Die Entharzung.

Zur Entharzung wurde die jeweilige Holzmenge in die Filterpapierhülsen des Soxhletapparates eingewogen und die Öffnung der Hülse mit etwas reiner Watte bedeckt, um ein Abschwimmen des Materials zu vermeiden. Die Extraktion im Soxhletapparat wurde mit einem Gemisch von Benzol-Alkohol (1:1) in der Dauer von 12 Stunden ausgeführt. Nach der Extraktion wurden die Lösungsmittel zum größten Teil abdestilliert, die eingeeengte Lösung der Harze in einer Abdampfschale auf dem Wasserbade bis zur Trockene eingedampft, der spröde Rückstand fein pulverisiert und neuerlich unter öfterem Umrühren einen Tag auf dem Wasserbade erhitzt. Von 20 g lufttrockenem Holzmehl verbleiben nach der zwölfstündigen Extraktion 19·4 g entharztes Holz. Bei einer gleichartigen Extraktion von 20 g Holzmehl mit Äther verbleiben 19·3 g entharztes Holz. Von 200 g Holzmehl wurden 6·0 g getrocknete Harze erhalten. Diese Ausbeuten wurden bei den zahlreichen Entharzungen für die Hydrolysenversuche kontrolliert.

Mit Benzol-Alkohol entharztes Holzmehl (lufttrocken):

5·460 mg Holz ergeben 1·955 mg AgJ, 4·78⁰/₀ CH₃O.

5·970 mg » » 2·543 mg AgJ 5·63⁰/₀ CH₃O.

Lufttrockenes Holz nach Ätherextraktion:

8·760 mg Holz ergeben 3·862 mg AgJ, 5·83⁰/₀ CH₃O.

44·876 mg » » 4·600 mg Fulfurolphloroglucid, auf Pentosan berechnet 9·77⁰/₀ Pentosan.

Analyse der getrockneten Harze:

4·433 mg Substanz ergeben 2·920 mg H₂O, 10·327 mg CO₂.

6·790 mg » » 2·681 mg AgJ.

4·730 mg » » 1·851 mg AgJ.

Gefunden: C 63·54⁰/₀; H 7·37⁰/₀; CH₃O 5·21⁰/₀ und 5·17⁰/₀.

Hydrolyse der Harze mit hochkonzentrierter Salzsäure:

5 g feinpulverisierte Harze wurden mit einem großen Überschuß konzentrierter Salzsäure ($d = 1.2$) unter zeitweisem Umrühren 10 Stunden hydrolysiert. Zurückgewonnenes Harz 4.75 g. Verlust 5%.

Analyse des Harzmaterials nach der Hydrolyse:

3.868 mg Substanz geben 2.118 mg H_2O , 9.395 mg CO_2 .

Gefunden: C 66.24%; H 6.13%.

Entgummierung des Holzes.

Zur Entgummierung des Holzes wurde das entharzte Material in der 20fachen Gewichtsmenge fünfprozentiger Lauge aufgeschwemmt und unter zeitweisem Umrühren 48 Stunden stehen gelassen. Die Lauge wurde dann entfernt und durch frische ersetzt. Nach viermaliger Extraktion zu je 48 Stunden zeigte die Lauge beim Versetzen mit Alkohol keine Gummifällung mehr. Von 100 g Ausgangsmaterial verblieben nach der Entharzung und Entgummierung rund 70 g luftgetrocknetes Material. Gummigehalt, bezogen auf das Ausgangsmaterial 27%.

Entharztes und entgummiertes Holzmehl (luftgetrocknet):

6.299 mg Substanz geben 3.000 mg AgJ, 6.28% CH_3O .

5.117 mg » » 2.510 mg AgJ, 6.48% CH_3O .

55.341 mg » » 8.487 mg Furfurolphloroglucid, berechnet auf Pentosan 14.13%.

Die Hydrolyse des vorbehandelten Holzes.

Für jeden Hydrolysenversuch wurde die angegebene Holzmenge in der beschriebenen Weise vorbehandelt, das Holz nach Entfernung der Lauge mit Wasser, Essigsäure und schließlich mit heißem Wasser gewaschen, auf dem Absaugtrichter trockengesaugt, dann bei 70° weiter getrocknet. Nach jeder Hydrolyse wurde das salzsaure Material 12 Stunden mit der zehnfachen Menge Alkohol zur Extraktion des Primärlignins am Rückflußkühler gekocht. Die alkoholische Lösung des Lignins wurde auf ein Drittel eingeeengt, dann mit der zehnfachen Menge Wasser zur Fällung des Lignins versetzt. Die bei den folgenden Hydrolysenversuchen angegebenen Holzmengen sind nicht vorbehandeltes Holz, sondern ursprüngliches Ausgangsmaterial.

Hydrolysenversuche.

I. Primärlignindarstellung ohne Vorhydrolyse des Holzes.

50 g Material mit 50 g 16prozentiger HCl verrieben und sogleich mit 500 cm³ Alkohol 12 Stunden am Rückflußkühler gekocht.

Ausbeute: 2·25 g; Primärlignin: 50/0.

3·320 mg Substanz geben 1·730 mg H₂O, 7·288 mg CO₂.

3·841 mg > > 2·006 mg H₂O, 8·438 mg CO₂.

3·891 mg > > 8·126 mg AgJ.

3·431 mg > > 7·161 mg AgJ.

Gefunden: C 59·870/0; H 5·830/0; CH₃O 27·590/0.

C 59·880/0; H 5·850/0; CH₃O 27·570/0.

II. Primärlignindarstellung mit einer Vorhydrolyse von 3 Stunden.

20 g Material mit 20 g 16prozentiger HCl verrieben, 3 Stunden sich selbst überlassen, dann mit 200 cm³ Alkohol extrahiert.

Ausbeute: 1 g; Primärlignin: 50/0.

3·165 mg Substanz geben 1·727 mg H₂O, 6·987 mg CO₂.

4·983 mg > > 2·750 mg H₂O, 10·940 mg CO₂.

3·975 mg > > 8·172 mg AgJ.

4·272 mg > > 8·800 mg AgJ.

Gefunden: C 60·210/0; H 6·110/0; CH₃O 27·160/0.

C 59·880/0; H 6·170/0; CH₃O 27·210/0.

Der getrocknete Holzurückstand wurde neuerlich mit 20 cm³ 16prozentiger HCl einer 15stündigen Hydrolyse unterworfen.

Ausbeute: 1·5 g; Primärlignin: 7·50/0.

Gesamtausbeute: 12·50/0.

5·199 mg Substanz geben 2·636 mg H₂O, 11·531 mg CO₂.

3·165 mg > > 1·727 mg H₂O, 6·987 mg CO₂.

3·677 mg > > 7·485 mg AgJ.

4·106 mg > > 8·512 mg AgJ.

Gefunden: C 60·330/0; H 5·670/0; CH₃O 26·890/0.

C 60·210/0; H 6·110/0; CH₃O 27·390/0.

III. Primärlignindarstellung mit einer Vorhydrolyse von 6 Stunden.

20 g Material ergeben 1·5 g Primärlignin = 7·50/0. Holzurückstand neuerlich 18 Stunden hydrolysiert.

Ausbeute: 1·2 g; Primärlignin: 60/0.

Gesamtausbeute: 13·50/0.

IV. Primärlignindarstellung mit einer Vorhydrolyse von 9 Stunden.

20 g Material ergeben 1.8 g, Primärlignin = 90%. Holzzückstand neuerlich 21 Stunden hydrolysiert.

Ausbeute: 1 g Primärlignin = 50%.

Gesamtausbeute 140%.

V. Primärlignindarstellung mit einer Vorhydrolyse von 12 Stunden.

50 g Material ergeben 4.5 g Primärlignin = 90%.

4.810 mg Substanz geben 2.609 mg H₂O, 10.608 mg CO₂.

3.104 mg > > 1.695 mg H₂O, 6.798 mg CO₂.

4.795 mg < < 10.009 mg AgJ.

6.083 mg > > 12.577 mg AgJ.

Gefunden: C 60.160%; H 6.070%; CH₃O 27.720%.

C 59.730%; H 6.110%; CH₃O 27.320%.

VI. Primärlignindarstellung mit einer Vorhydrolyse von 24 Stunden.

50 g Material geben 4.5 g Primärlignin = 90%.

4.300 mg Substanz geben 2.365 mg H₂O, 9.480 mg CO₂.

5.417 mg > > 2.953 mg H₂O, 11.981 mg CO₂.

3.899 mg > > 7.990 mg AgJ.

Gefunden: C 60.020%; H 6.150%; CH₃O 27.170%.

C 60.320%; H 6.100%.

VII. Primärlignindarstellung mit einer Vorhydrolyse von 48 Stunden.

200 g Material ergeben 18 g Primärlignin = 90%.

6.114 mg Substanz geben 3.200 mg H₂O, 13.540 mg CO₂.

5.356 mg > > 2.982 mg H₂O, 11.760 mg CO₂.

6.802 mg > > 13.838 mg AgJ.

5.595 mg > > 11.490 mg AgJ.

Gefunden: C 60.280%; H 5.870%; CH₃O 26.880%.

C 59.730%; H 6.160%; CH₃O 27.130%.

Der Holzzückstand wurde in zwei gleiche Teile geteilt. Die erste Hälfte wurde neuerlich 24 Stunden hydrolysiert.

Ausbeute: 4 g Primärlignin = 40%.

Gesamtausbeute: 130%.

5.046 mg Substanz geben 2.755 mg H₂O, 11.200 mg CO₂.

3.687 mg > > 2.028 mg H₂O, 8.195 mg CO₂.

5.662 mg > > 11.178 mg AgJ.

4.660 mg > > 9.067 mg AgJ.

Gefunden: C 60.540%; H 6.110%; CH₃O 26.080%.

C 60.620%; H 6.150%; CH₃O 25.670%.

Die zweite Hälfte wurde neuerlich 48 Stunden hydrolysiert.

Ausbeute: 4.5 g Primärlignin = 4.50%.

Gesamtausbeute: 13.50%.

3.904 mg	Substanz	geben	2.072 mg	H ₂ O,	8.705 mg	CO ₂ .
5.099 mg	»	»	2.790 mg	H ₂ O,	11.360 mg	CO ₂ .
4.419 mg	»	»	8.447 mg	AgJ.		
3.895 mg	»	»	7.563 mg	AgJ.		

Gefunden: C 60.810%; H 5.940%; CH₃N 25.250%.

C 60.760%; H 6.120%; CH₃O 25.650%.

VIII. Primärlignindarstellung mit einer Vorhydrolyse von 96 Stunden.

50 g Material geben 5.25 g Primärlignin = 10.50%.

4.187 mg	Substanz	geben	2.383 mg	H ₂ O,	9.375 mg	CO ₂ .
4.710 mg	»	»	2.609 mg	H ₂ O,	10.608 mg	CO ₂ .
5.013 mg	»	»	8.953 mg	AgJ.		
4.198 mg	»	»	7.310 mg	AgJ.		

Gefunden: C 61.240%; H 6.380%; CH₃O 23.610%.

C 61.350%; H 6.200%; CH₃O 23.000%.

IX. Primärlignindarstellung mit einer Vorhydrolyse von 48 Stunden bei Anwendung einer Salzsäure von der Dichte 1.17.

20 g Material geben 2.25 g Primärlignin = 11.250%.

4.865 mg	Substanz	geben	2.367 mg	H ₂ O,	10.862 mg	CO ₂ .
4.132 mg	»	»	2.094 mg	H ₂ O,	9.171 mg	CO ₂ .
4.425 mg	»	»	8.192 mg	AgJ.		
3.589 mg	»	»	6.488 mg	AgJ.		

Gefunden: C 60.890%; H 5.440%; CH₃O 24.460%.

C 60.500%; H 5.680%; CH₃O 23.880%.

Untersuchung der beim Ausfällen des Primärlignins aus den alkoholischen Extraktionslösungen in Lösung verbleibender Stoffe.

Anschließend an den Hydrolysenversuch VII wurden die beim Fällen des Lignins in Wasser in Lösung bleibenden Stoffe untersucht. Das nach Absaugen des gefällten Lignins erhaltene klare Filtrat beginnt sich nach 24 Stunden zu trüben, nach drei Tagen setzt sich eine geringe Menge Niederschlag ab.

Ausbeute: 0.5 g = 0.250%.

3.677 mg	Substanz	geben	1.992 mg	H ₂ O,	8.311 mg	CO ₂ .
3.815 mg	»	»	7.245 mg	AgJ.		
4.252 mg	»	»	8.107 mg	AgJ.		

Gefunden: C 61.640%; H 6.060%; CH₃O 25.07 und 25.190%.

Die Analyse des Materials weist darauf hin, daß es sich zum Teil um verseiftes Primärlignin (Estermethoxyl) handelt, welches beim Fällern aus der alkoholischen Lösung mit Wasser sich schwerer abscheidet als das Primärlignin, zum Teil jedoch kondensiertes Primärlignin vorliegt, was sich aus dem erhöhten Kohlenstoffwert ergibt. Aus dem Filtrat scheiden sich nach weiterem zweiwöchigem Stehen $0.25 \text{ g Lignin} = 0.12\%$ aus.

3.957 mg Substanz geben $2.012 \text{ mg H}_2\text{O}$, 8.910 mg CO_2 .

3.192 mg » » 6.014 mg AgJ .

Gefunden: C 61.41% ; H 5.69% ; CH_3O 24.89% .

Das Filtrat von diesem Anteil wurde eingeeengt und dann mit Chloroform erschöpfend extrahiert.

Ausbeute: $0.2 \text{ g} = 0.1\%$.

4.831 mg Substanz geben $2.561 \text{ mg H}_2\text{O}$, 10.943 mg CO_2 .

3.813 mg » » 7.260 mg AgJ .

3.667 mg » » 7.069 mg AgJ .

Gefunden: C 61.76% ; H 5.93% ; CH_3O 25.09 und 25.46% .

Die Gesamtmenge der beim Fällern des Primärlignins in Lösung bleibenden Ligninsubstanzen beträgt somit rund 0.5% , bezogen auf das ursprüngliche lufttrockene Holz. Diese Lignine sind von tiefbrauner Farbe.

Untersuchung des Holzes nach Entnahme von Primärlignin.

Holzrückstand nach Entnahme von 13.5% Primärlignin (Hydrolysenversuch VII).

12.988 mg Substanz geben 0.620 mg AgJ , 0.63% CH_3O .

18.612 mg » » 1.01 mg AgJ , 0.71% CH_3O .

Die angegebene Menge des entnommenen Primärlignins ist die nach der Reinigung durch dreimaliges Umfällen aus Alkohol mit Wasser erhaltene Menge. Bei der Gewinnung und Reinigung des Lignins ist mit einem Verlust von 1 bis 2 g Lignin pro 100 g Holz zu rechnen, somit die tatsächliche Ausbeute auf 14.5 bis 15 g Lignin sich beläuft.

Bestimmung der Pentosane nach Tollens:

68.553 mg Holzrückstand geben 3.897 mg Furfurolphloroglucid, Pentosan $= 5.40\%$.

Gewinnung des im Holzrückstand verbleibenden Lignins nach der Methode von Willstätter und Zechmeister.

6 g Holzrückstand wurden mit 100 cm^3 HCl ($d = 1.2$) unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen, dann die

Salzsäure entfernt und durch die gleiche Menge frischer Salzsäure ersetzt. Nach weiterem Stehenlassen von 24 Stunden wurde das Lignin abgesaugt und bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit Wasser gewaschen. Das getrocknete Material ist von tiefbrauner Farbe und nur in Lauge löslich.

Ausbeute 0.26 g.

4.105 mg Substanz geben 2.073 mg H_2O , 8.908 mg CO_2 .

5.298 mg » » 2.616 mg H_2O , 11.560 mg CO_2 .

3.606 mg » » 3.636 mg AgJ.

6.478 mg » » 6.560 mg AgJ.

Gefunden: C 59.150%; H 5.610%; CH_3O 13.320%.

C 59.500%; H 5.510%; CH_3O 13.380%.

Gewinnung des im Holzurückstand verbleibenden Lignins durch energische Hydrolyse.

20 g Holzurückstand wurden in dem dreifachen Volumen hochkonzentrierter Salzsäure aufgeschwemmt und unter gleichzeitigem Einleiten von Chlorwasserstoffgas 10 Stunden hydrolysiert. Das gewaschene und getrocknete Material ist ein tiefbraunes, amorphes Pulver, welches nur in Lauge löslich ist.

Ausbeute: 0.7 g.

3.020 mg Substanz geben 1.615 mg H_2O , 6.785 mg CO_2 .

4.540 mg » » 2.411 mg H_2O , 10.209 mg CO_2 .

5.796 mg » » 6.873 mg AgJ.

6.108 mg » » 7.384 mg AgJ.

Gefunden: C 61.270%; H 5.980%; CH_3O 15.670%.

C 61.340%; H 5.940%; CH_3O 15.970%.

Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie

XII. Zur Chemie der Rinden

3. Mitteilung

Gemeinsam mit jüngeren Fachgenossen herausgegeben von

Julius Zellner

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. November 1925)

Die vorliegende Arbeit bildet die Fortsetzung zweier früherer Abhandlungen,¹ die sich mit der chemischen Zusammensetzung der Rinden befassen, und bringt weiteres Tatsachenmaterial zu einer vergleichenden Chemie der Rinde bei.

8. Hartriegel.

(*Cornus sanguinea* L.)

Bearbeitet von Riwka Fajner.

Die Rinde des zur Familie der Cornaceen gehörigen Hartriegels ist bisher chemisch noch gar nicht untersucht worden. Sonstige chemische Daten über *Cornus* finden sich bei Wehmer.² Das Material war am Bisamberg bei Wien gesammelt worden; es wog lufttrocken 4 kg. Der Untersuchungsgang war im allgemeinen der gleiche wie in früheren Fällen.

1. Der Petrolätherauszug stellte eine schwarzgrüne, klebrige Masse dar, die eine Säurezahl von 15.1 und eine Jodzahl von 79 aufwies. Da eine direkte Aufarbeitung nicht gelang, wurde verseift und das Reaktionsprodukt in bekannter Weise durch Ätherausschüttelung in einen unverseifbaren Anteil (A) und einen verseiften Anteil (B) zerlegt. Die Partie A, die zunächst einen rotgelben, bröcklichen Kuchen bildete, wurde mehrfach aus Essigester umkrystallisiert, wodurch die gefärbten, amorphen Begleitstoffe leicht beseitigt werden konnten. Das nunmehr farblose, krystallinische Substanzgemisch krystallisierte man anfänglich weiter aus relativ größeren Mengen Essigester um, bis der Fp. der Kopffraktion auf etwa 245° gestiegen war; dann folgte eine weitere Fraktionierung aus Petroläther, dem zur Erhöhung der Löslichkeit eine kleine Menge Alkohol zugesetzt wurde; schließlich blieb der Schmelzpunkt bei 251° konstant.

Der so isolierte Stoff krystallisiert gut, aus Alkohol läßt er sich in Nadeln von 1 cm Länge gewinnen, auch aus Essigester

¹ Monatshefte für Chemie, 44, 261 (1923) und 46 (1925).

² Die Pflanzenstoffe. 1911, p. 566.

und Aceton scheidet er sich in nadeligen Krystallen ab. In den genannten Lösungsmitteln wie auch in Äther und besonders in Petroläther ist er in der Kälte schwer löslich, hingegen sehr leicht löslich in Chloroform. Eine halbprozentige Lösung in Essigester erwies sich als optisch inaktiv; die Reaktionen nach Liebermann, Mach und Hesse-Salkowski fielen negativ aus.

Analyse:

3·988 mg Substanz gaben 12·365 mg CO₂, 4·29 mg H₂O, daher C = 84·560%,
H = 12·040%.

4·299 mg Substanz gaben 13·290 mg CO₂, 4·57 mg H₂O, daher C = 84·310%,
H = 11·900%.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast:

0·456 mg Substanz gaben 3·969 mg Kampfer, Depression 10°, M = 459·6.

0·3735 mg Substanz gaben 4·925 mg Kampfer, Depression 7°, M = 433.

Diese Zahlen würden etwa der Formel C₃₀H₅₂O (C = 84·540%, H = 12·150%,
M = 428) entsprechen.

Daß die vorliegende Substanz wirklich einheitlich ist, geht unter anderem auch aus dem Umstande hervor, daß das aus den ersten Mutterlaugen gewonnene Produkt schließlich denselben Fp. und die gleiche Zusammensetzung aufwies wie die Kopffraktion.

Analyse:

3·937 mg Substanz gaben 12·15 mg CO₂, 4·23 mg H₂O, somit C = 84·170%,
H = 12·020%.

3·595 mg Substanz gaben 11·12 mg CO₂, 3·89 mg H₂O, daher C = 84·360%,
H = 12·110%.

Der Körper ist acetylierbar. Das in gebräuchlicher Weise gewonnene Acetylprodukt, mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert, bildet lange, matte Nadeln vom Fp. 237°.

Analyse:

3·133 mg Substanz gaben 9·325 mg CO₂, 3·197 mg H₂O, daher C = 81·180%,
H = 11·440%.

4·096 mg Substanz gaben 12·192 mg CO₂, 4·140 mg H₂O, somit C = 81·140%,
H = 11·240%.

Legt man die obige Formel C₃₀H₅₂O zugrunde, so würde dem Acetylprodukt die Formel C₃₂H₅₄O₂ mit den Werten C = 81·630% und H = 11·560% zukommen; die gefundenen C-Werte sind aber um etwa ein halbes Prozent niedriger und würden besser auf eine etwas kleinere Formel stimmen.¹

Der Stoff ist ungesättigter Natur; er addiert in Chloroformlösung Brom; das dabei entstehende Produkt, aus Petroläther umgefällt, bildet ein gelbliches krystallinisches Pulver, das luft- und lichtempfindlich ist und bei etwa 202° schmilzt.

Gegen Oxydationsmittel ist der Körper auffallend resistent; so wird er z. B. von konzentrierter Salpetersäure nur langsam beim

¹ Vgl. Monatshefte für Chemie, 46 (1925).

Kochen angegriffen; hingegen wirkt festes Permanganat in Eisessiglösung ein und liefert Oxydationsprodukte von niedrigerem Schmelzpunkt, die jedoch nicht näher untersucht werden konnten.

Der vorliegende Stoff zeigt eine auffallende Ähnlichkeit mit dem von Röglsperger¹ und Weiß² in den Erlenrinden gefundenen Alnulin; die Zusammensetzung ist die gleiche, Aussehen und Löslichkeit ganz ähnlich, der Schmelzpunkt der Acetylprodukte derselbe, auch das Fehlen optischer Aktivität ist gemeinsam. Hingegen zeigen die Schmelzpunkte der Stammkörper eine Differenz von 10° und der Mischschmelzpunkt liegt zwischen denen der Komponenten, besagt also nichts Deutliches. Die Frage nach der Identität der Stoffe muß somit vorläufig noch offen bleiben.

Die verschiedenen Mutterlaugen, die sich bei der Isolierung des obigen Körpers ergaben, wurden von den Lösungsmitteln befreit und der Rückstand zunächst mit kaltem Petroläther behandelt, wobei noch kleine Mengen des Körpers vom Fp. 251° ungelöst blieben. Die in Lösung gegangene Substanz nahm man nach dem Abdestillieren des Petroläthers in heißem Alkohol auf und ließ erkalten; es schied sich einerseits ein undeutlich krystallinischer Niederschlag, andererseits eine in Blättchen krystallisierende Substanz ab; erwärmte man nun vorsichtig auf dem Wasserbade, so löste sich der wolkige Niederschlag auf, während man die Blättchen durch rasches Filtrieren isolieren konnte. Nach mehrfacher Wiederholung dieser Prozedur resultierte ein Körper, der zunächst bei 128—130°, nach öfterem Umkrystallisieren aus Essigester bei 132° schmolz und sich als das weitverbreitete Hesse'sche Phytosterin erwies.

Der Körper gibt die Reaktionen nach Liebermann, Hesse-Salkowski, Mach und Hirschsohn, ist linksdrehend und liefert bei der Analyse die zu erwartenden Werte.

Analyse:

3·725 mg Substanz gaben 11·022 mg CO₂, 4·01 mg H₂O, somit C = 80·700%, H = 11·960%.

Ber. für C₂₆H₄₄O + H₂O: C = 80·00%, H = 11·790%.

Der Mischschmelzpunkt mit dem Phytosterin aus dem Huf-lattich (*Tussilago Farfara*) ergab keine Depression.

In den Mutterlaugen des Phytosterins fanden sich wachsartige Stoffe vor. Reichlicher sind diese in jenem Substanzgemisch vorhanden, das sich beim Ausschütteln des verseiften Rohfettes mit Äther an der Trennungsfläche der beiden Flüssigkeiten als eine in Wasser und Äther wenig lösliche, gallertige Masse abscheidet. Die letztere wird abfiltriert, zur Entfernung der Seifen gut mit Wasser gewaschen, getrocknet und zunächst aus Aceton umkrystallisiert, wobei sich ein krystallisierender Stoff und eine Gallerte abscheiden.

¹ Monatshefte für Chemie, 44, 261 (1923).

² „ „ „ 46 (1925).

Der erstere ist identisch mit dem Körper vom Fp. 251° ; die Gallerte wird in Petroläther gelöst und dadurch von dem in diesem Lösungsmittel fast unlöslichen krystallisierenden Stoff getrennt. Nach Beseitigung des Petroläthers folgt eine Fraktionierung aus Alkohol, die aber infolge zu geringer Substanzmengen nicht bis zu Ende geführt werden konnte, sondern bei zwei Endfraktionen von den Fp. 71° und 82° abgebrochen werden mußte. Wahrscheinlich liegt ein schwer trennbares Gemisch eines Kohlenwasserstoffes mit Cerylalkohol vor. Der oben erwähnte verseifbare Anteil (B) wurde mit verdünnter Salzsäure zerlegt und das ausgeschiedene Substanzgemisch nach dem Trocknen mit Petroläther behandelt, um die Fettsäuren auszuziehen. Die Menge der letzteren war zu gering, um eine Trennung durchzuführen, in den festen Fettsäuren scheint eine Säure mit dem Fp. 75° zu überwiegen.

2 Der Ätherauszug, der eine grüne, pulverige Masse darstellt, wurde ebenfalls mit alkoholischer Lauge verseift. Als das Reaktionsprodukt mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt wurde, ging in das letztere Lösungsmittel nur wenig Substanz über; hingegen schied sich an der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten eine gallertige Masse (C) ab, die durch Filtration von der wässrigen Seifenlösung (D) getrennt und hierauf mit warmem Wasser gut gewaschen wurde. Zur Reinigung wurde der Stoff (C), der eine Kaliumverbindung darstellt, in möglichst wenig Alkohol gelöst und durch Zusatz von etwas Mineralsäure zerlegt, wobei die kalifreie Verbindung ausfällt. Diese wird in Äther gelöst und durch Schütteln mit einprozentiger Lauge wieder in das Alkalisalz zurückverwandelt. Diese Prozedur wird wiederholt und schließlich der Körper durch Umlösen aus schwach salzsaurem Alkohol rein erhalten. Sein Krystallisationsvermögen ist gering, er neigt, namentlich in unreinem Zustand, sehr zur Gallertenbildung. Die Kaliumverbindung zeigt ähnliche Eigenschaften; sie bildet in reinem Zustand mikroskopische Nadeln; durch Kochen mit Wasser oder Alkohol wird sie gespalten. Der Körper selbst zersetzt sich bei etwa 280° , ist löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Essigester und Aceton, unlöslich in Petroläther, gibt die Reaktionen nach Liebermann, Mach und Hesse-Salkowski und ist in halbprozentiger Lösung optisch inaktiv.

Analyse:

4.174 mg Substanz gaben 11.76 mg CO_2 , 4.06 mg H_2O , somit $\text{C} = 76.84\%$, $\text{H} = 10.86\%$.

4.273 mg Substanz gaben 12.03 mg CO_2 , 4.22 mg H_2O , somit $\text{C} = 76.78\%$, $\text{H} = 11.05\%$.

Molekulargewichtsbestimmung:

0.407 mg Substanz gaben 4.233 mg Kampfer, Depression 9.5° , $\text{M} = 404.6$.

0.3775 mg Substanz gaben 4.570 mg Kampfer, Depression 8° , $\text{M} = 413$.

Diesen Werten würde die Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_3$ ($\text{C} = 76.60\%$, $\text{H} = 10.64\%$, $\text{M} = 376$) entsprechen.

Das Acetylprodukt krystallisiert aus Alkohol in Nadeln, die bei 266° schmelzen.

Analyse:

4·197 mg Substanz gaben 11·360 mg CO_2 , 3·493 mg H_2O , somit $\text{C} = 73\cdot820\%$, $\text{H} = 9\cdot310\%$.

3·766 mg Substanz gaben: 10·222 mg CO_2 , 3·265 mg H_2O , daher $\text{C} = 74\cdot030\%$, $\text{H} = 9\cdot710\%$.

Die Zahlen stimmen nicht scharf. Für $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_4$ würde sich $\text{C} = 74\cdot660\%$, $\text{H} = 10\cdot020\%$ berechnen.

Der Körper ist ungesättigter Natur. Brom wird leicht addiert. Das Bromprodukt schmilzt bei 213° und wird an der Luft gelblich. Die Oxydation des Stoffes in Eisessiglösung mit Permanganat lieferte ein Produkt von niedrigerem Schmelzpunkt als der des ursprünglichen Körpers.

Die Substanz zeigt eine auffallende Ähnlichkeit mit der von Dora Ziffer aus der Platanenrinde isolierten Platanolsäure.¹ Die Zusammensetzung, die Löslichkeit und die sonstigen Eigenschaften der Körper selbst wie auch ihrer Derivate stimmen so miteinander überein, daß an der Identität wohl kaum gezweifelt werden kann.

Die Seifenlösung (D) ergab bei der Zersetzung eine nicht unerhebliche Menge von Harzsäuren, die sich zunächst in weißen Flocken abschieden, sich aber bald trotz der Anwendung des Vakuums und der Verdunkelung beim Trocknen braun färbten und bei der Fraktionierung nach Tschirch² keine Produkte ergaben, die eine weitere Verarbeitung gelohnt hätten.

3. Im Alkoholauszug fanden sich wie in den anderen bisher untersuchten Rinden hauptsächlich Phlobaphene, Gerbstoffe und Zucker vor, deren Trennung und Reinigung in der bereits mehrfach beschriebenen Weise erfolgte. Die Phlobaphene bilden getrocknet ein rotbraunes Pulver, das in der Kalischmelze Brenzkatechin lieferte. Die Gerbstoffe wurden als eine rotbraune, zähe, etwas hygroskopische Masse erhalten, die nach dem Trocknen im Vakuum in Wasser ziemlich schwer löslich war. Die Kalischmelze ergab ebenfalls Brenzkatechin.

Reaktionen der Gerbstoffe:

Eisenchlorid: grüne Färbung und schwarzgrüne Fällung; Kupferacetat, Kaliumbichromat, Ätzbaryt: braune Niederschläge; Bromwasser, salpetrige Säure, Uranylacetat: gelbe bis gelbrote Fällungen; Brucin, Kochsalz-Gelatine, Formalin-Salzsäure: graugelbliche bis graubraune Niederschläge; Bleizucker: gelbe Fällung; Alkalien: rotgelbe Färbung.

Das Filtrat von den Bleiniederschlägen der Gerbstoffe wurde mit H_2S entbleit und mit frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd geklärt. Es enthielten nicht unbedeutende Mengen Invertzucker.

¹ Monatshefte für Chemie, 46 (1925).

² Archiv d. Pharm., 1902, 202.

Nachweis:

Reduktion der Fehling'schen Lösung, α -Naphtholreaktion, Osazon vom Fp. 204°.

Eine Lösung, die pro 100 cm^3 9.810 g Cu aus Fehling'scher Lösung reduzierte, zeigte im 2 dm-Rohr eine Drehung von -5° Ventzke. Daraus folgt nach bekannter Rechnung, wenn x die Glukose, y die Fruktose in 100 cm^3 bedeutet: $1.8564x + 1.7185y = 9.81$ und $x : 0.3268 - y : 0.1838 = -5$, somit $x = 2.916$ g und $y = 2.558$ g.

4. Im Wasserauszug fanden sich pektinartige Polysaccharide, die bei der Hydrolyse Galaktose (nachgewiesen durch Oxydation zu Schleimsäure) und Pentosen (Furolreaktionen) lieferten.

5. Mit verdünnter Salzsäure läßt sich schließlich Oxalsäure extrahieren, die in der Rinde in Form des Kalksalzes enthalten ist

Quantitative Bestimmungen:

1. 12.9804 g Trockensubstanz ergaben 0.4790 g in Petroläther, 0.5432 g in Äther und 2.832 g in 96prozentigem Alkohol lösliche Stoffe. 2. 14.4397 g wurden mit heißem Wasser erschöpft und die Auszüge auf 1000 cm^3 gebracht; 100 cm^3 dieser Lösung ergaben 0.3675 g Trockenrückstand und 0.0217 g Extraktasche; 200 cm^3 derselben Lösung ergaben 0.1428 g Polysaccharide (nach Abzug der Asche); 50 cm^3 verbrauchten zur Neutralisation 1.37 cm^3 0.1 norm. Lauge (Faktor 1.120); 90 cm^3 derselben Lösung wurden mit Bleiessig auf 100 cm^3 gebracht und in dem entbleiten Filtrate der Zucker mit Fehling'scher Lösung bestimmt, wobei 0.03025 g Cu = 0.0161 g Glukose gefunden wurden; 100 cm^3 derselben Lösung, nach der offiziellen Methode entgerbt, lieferten nach den nötigen Korrekturen 0.1802 g Rückstand, somit 0.1873 g Gerbstoffe. 3. 3.0410 g Trockensubstanz gaben 0.9521 g Rohfaser. 4. 1.2413 g Trockensubstanz hinterließen 0.0768 g Asche. 5. 1.2489 g Trockensubstanz verbrauchten nach Kjeldahl 8.05 cm^3 0.5 norm. Schwefelsäure.

In 100 Teilen:

Petrolätherextrakt	3.69	Reduzier. Zucker	1.23
Ätherextrakt	4.19	Polysaccharide	4.94
Alkoholextrakt	21.81	Freie Säure (als KOH)	1.19
In Wasser lösl. Stoffe	25.48	Gesamtstickstoff	1.80
Extraktasche	1.50	Rohfaser	31.30
Gerbstoffe	12.97	Gesamtasche	6.18

9. Linde.

(*Tilia platyphyllos* Scop.)

Bearbeitet von Guido Pelikant.

Die Rinde unserer heimischen Lindenarten ist schon öfter Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen, über welche noch unten zu sprechen sein wird. Das von uns verarbeitete Material war in dankenswerter Weise von der Wiener städtischen Gartenbaudirektion kostenlos beigestellt worden; es entstammte von jüngeren Ästen und wog lufttrocken 5 kg.

1. Der Petrolätherauszug bildet eine grüne, fettige Masse, deren Säurezahl 18.7, Verseifungszahl 105 und Jodzahl 106 beträgt. Man verseifte mit alkoholischer Lauge, nahm den Rückstand

mit Wasser auf und schüttelte mit Äther aus, um die unverseifbaren Stoffe (M) von den Seifen (N) zu trennen.

Der Anteil (M) wurde wie gewöhnlich zunächst einige Male aus Essigester umgelöst, um die rotgelben amorphen Begleitstoffe abzutrennen, was unschwer gelang. Nun folgte eine systematische Fraktionierung mit Essigester. Dabei reicherte sich in den Kopffractionen (a) ein niedrig schmelzender Stoff an (Fp. 75 bis 80°), während die Endfraktionen (b) hohe Schmelzlinien (200 bis 220°) aufwiesen.

Die Partien (a) krystallisierte man solange aus verschiedenen Lösungsmitteln (Petroläther, Essigester) um, bis der konstante Fp. 79° erreicht war.

Der Körper zeigt nur geringes Krystallisationsvermögen, namentlich aus Alkohol und Holzgeist fällt er gallertig aus; er ist optisch inaktiv und gibt keine Phytosterin- oder Harzreaktionen. Die Analyse zeigte, daß es sich um Cerylalkohol handelt.

Analyse:

3.720 mg Substanz gaben 11.19 mg CO₂, 4.68 mg H₂O, somit C = 82.040%, H = 14.080%.

4.185 mg Substanz gaben 12.59 mg CO₂, 5.19 mg H₂O, daher C = 82.050%, H = 13.880%.

Ber. für C₂₇H₅₆O: C = 81.820%, H = 14.150%.

In den Mutterlaugen fanden sich ebenfalls ganz überwiegend Cerylalkohol vor, daneben aber in kleinerer Menge ein anderer Stoff, der aus Alkohol in deutlichen Blättchen krystallisierte. Die Abtrennung dieses Körpers ist nicht leicht; am besten verfährt man so, daß man das Substanzgemisch in der Kälte mit kleinen Mengen von Petroläther oder Essigester behandelt und rasch abdekantiert, wobei hauptsächlich der Cerylalkohol ungelöst bleibt. Durch Wiederholung des Verfahrens wurde der gut krystallisierende Anteil reiner erhalten und schmolz in diesem Zustand bei 127°; das von Klobb¹ aus der Lindenrinde erhaltene Phytosterin schmolz ebenfalls bei 126°; diese Produkte sind aber noch nicht rein, denn es gelang durch weiteres Umkrystallisieren den Schmelzpunkt bis auf 132° zu erhöhen. Materialmangel hinderte die völlige Reindarstellung. Die Analyse zeigte, daß das Produkt noch immer Cerylalkohol enthielt.

Analyse:

1.401 mg Substanz gaben 4.23 mg CO₂ und 1.60 mg H₂O, somit C = 82.340%, H = 12.780%, während sich für C₂₆H₄₄O die Werte C = 83.870% und H = 11.820% berechnen. Allerdings mußte die Analyse mit einer ungewöhnlich kleinen Substanzmenge ausgeführt werden, so daß die Differenzen vielleicht auf diesen Umstand zurückzuführen sind.

Trotzdem ist nicht zu bezweifeln, daß hier das weitverbreitete Phytosterin mit dem Fp. 135° vorliegt, da die Krystallisationsart,

¹ Chem. Zentralbl., 1912, I, 81.

die Farbenreaktionen und die Löslichkeitsverhältnisse ganz übereinstimmen.

Die oben erwähnten Fraktionen (b) boten ebenfalls der weiteren Verarbeitung erhebliche Schwierigkeiten. Nach mannigfachen Versuchen erwies es sich am günstigsten, die Substanz in kleinen Partien in viel Petroläther, worin sie sehr schwer löslich ist, bei Kochhitze zu lösen und die Lösung bei Zimmertemperatur und vollständiger Ruhe der Krystallisation zu überlassen, welche nach einigen Tagen eintritt. Es scheidet sich ein Stoff in einzelnen, langen, glänzenden Nadeln aus, die nach dem Absaugen und Waschen mit kaltem Petroläther den Fp. 275° zeigten; dieser Fp. änderte sich bei weiterem Umkrystallisieren aus Alkohol nicht mehr. Der erhaltene Stoff ist in Alkohol und Essigester leicht, in Äther, Chloroform und Eisessig mäßig, in Petroläther schwer löslich. Er gibt eine starke Liebermann'sche Reaktion.

Analyse:

4.188 mg Substanz gaben 12.93 mg CO_2 , 4.44 mg H_2O , somit $\text{C} = 84.20\%$, $\text{H} = 11.86\%$.

3.467 mg Substanz gaben 10.74 mg CO_2 , 3.77 mg H_2O , somit $\text{C} = 84.48\%$, $\text{H} = 12.17\%$.

Molekulargewicht:

0.366 mg Substanz gaben 3.132 mg Kampfer, Depression 12° , $M = 390$.

Diese Werte nähern sich sehr denen der Formel $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}$ ($\text{C} = 84\%$, $\text{H} = 12\%$, $M = 400$).

Der Stoff ist acetylierbar; das gut krystallisierende Acetylprodukt schmilzt bei 261° . Materialmangel verhinderte weitere Untersuchungen. In den Mutterlaugen fand sich wieder Cerylalkohol, der zweifellos den Hauptbestandteil der unverseifbaren Stoffe bildet und die Isolierung der Begleitkörper ungemein erschwert.

Die oben genannte Seifenlösung (N) wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt; das ausgeschiedene Gemisch von Fett- und Harzsäuren, das eine grünliche, halbfeste Masse darstellt, wurde im Vakuum getrocknet und hierauf, um die Fettsäuren abzutrennen, mit kaltem Petroläther behandelt. Die Petrolätherlösung lieferte nach dem Abdestillieren eine verhältnismäßig große Menge überwiegend flüssiger Fettsäuren. Diese Tatsache steht in Übereinstimmung mit der Angabe A. Fischers,¹ wonach die Linde zu den sogenannten »Fettbäumen« gehört, bei welchen während der Winterruhe in der Rinde Fett auftritt, während die Stärke mehr oder weniger vollständig verschwindet; die Fettbäume sind in der Regel weichholzig, im Gegensatz zu den oft hartholzigen »Stärkebäumen« wie *Quercus*, *Corylus* u. a. Die Fettsäuren wurden zunächst nach der Varrentrapp'schen Bleimethode in flüssige und feste getrennt. Wie bereits erwähnt, überwiegen die ersteren. Die flüssigen Säuren

¹ Czapek, Biochemie d. Pflanzen, 2. Aufl., I., 750.

unterwarf man der Oxydation mit Kaliumpermanganat nach Bauer-Hazura. Unter den Oxydationsprodukten ließen sich Dioxystearinsäuren nicht mit Sicherheit nachweisen. Dagegen gelang es leicht, Sativinsäure zu isolieren, die nach öfterem Umkrystallisieren aus viel siedendem Wasser rein mit dem Fp. 173° in Nadeln erhalten werden konnte.

Analyse:

3.766 mg Substanz gaben 8.66 mg CO_2 , 3.54 mg H_2O , somit $\text{C} = 62.71\%$, $\text{H} = 10.52\%$.

4.042 mg Substanz gaben 9.26 mg CO_2 und 3.76 mg H_2O , daher $\text{C} = 62.47\%$, $\text{H} = 10.78\%$.

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_6$: $\text{C} = 62.07\%$, $\text{H} = 10.34\%$.

Aus den Mutterlaugen der Sativinsäure ließ sich ein Produkt gewinnen, das nicht ganz scharf bei 130 bis 133° schmolz, bei der Analyse aber nahezu dieselben Werte ergab wie die Sativinsäure. Wahrscheinlich lag ein Gemisch der letzteren mit relativ geringen Mengen Azelainsäure vor.

Analyse:

3.608 mg Substanz gaben 8.21 mg CO_2 , 3.31 mg H_2O , daher $\text{C} = 62.06\%$, $\text{H} = 10.27\%$.

4.153 mg Substanz gaben 3.84 mg H_2O , 9.46 mg CO_2 , daher $\text{C} = 62.12\%$, $\text{H} = 10.35\%$.

Linusinsäuren ließen sich nicht auffinden; die flüssigen Fettsäuren bestehen somit ganz überwiegend aus Linolsäure. Die festen Fettsäuren konnten ihrer geringen Menge wegen nicht genauer untersucht werden, doch dürfte, nach den Schmelzpunkten der Endfraktionen zu urteilen, ein Gemisch von Palmitin- und Stearinsäure vorliegen.

2. Der Ätherauszug, eine braungrüne, feste Masse, mußte zum Zwecke der Aufarbeitung ebenfalls mit alkoholischem Kali verseift werden; das Reaktionsprodukt, mit Wasser aufgenommen und mit Äther ausgeschüttelt, ergab drei Schichten, eine wässrige Seifenlösung (P), einen gallertigen Niederschlag (Q) und eine Ätherlösung (R). Die letztere ließ sich am leichtesten aufarbeiten; durch öfteres Umkrystallisieren aus Essigester konnte man einen Stoff vom Fp. 79° rein gewinnen, der sich als Cerylalkohol erwies; daneben waren noch sehr geringe Mengen jenes Stoffes bemerkbar, der als Kaliverbindung den Hauptbestandteil der Partie (Q) bildet und infolge von Hydrolyse in den Äther gelangt war. Die Partie (Q) bot der Reinigung ziemliche Schwierigkeiten. Zunächst wurde wie im analogen Falle bei *Cornus* verfahren: die Substanz abfiltriert, zur Beseitigung der Seifen gut mit warmem Wasser gewaschen und zur Zerlegung der Kaliverbindung in schwach salzsaurem, heißem Alkohol gelöst; den sich ausscheidenden Niederschlag löste man in Äther und schüttelte diesen mit einprozentiger Kalilauge

aus, wobei sich die Kaliverbindung wieder unlöslich abscheidet; diese Prozedur wiederholte man; hierauf kochte man den Stoff mit reichlichen Mengen Petroläther aus, worin er nahezu unlöslich ist, während merkliche Mengen des schwer abzutrennenden und die Krystallisation hindernden Cerylalkohols in Lösung gebracht werden. Nunmehr scheidet sich der Körper nach dem Auflösen in schwach saurem Alkohol beim Erkalten nicht mehr gallertig, sondern in feinen Krystallnadeln aus, die nach einigen Krystallisationen aus Alkohol rein sind. Die Substanz verfärbt sich im Kapillarrohr bei 278° und schmilzt unter Zersetzung bei 285° ; sie ist löslich in Alkohol, Äther und Essigester, nahezu unlöslich in Petroläther. Sie gibt eine deutliche Liebermann'sche Reaktion (Rotfärbung) und ist optisch aktiv.

0.726 g in 100 cm³ Chloroform drehen im 1 dm-Rohr 2.5° Ventzke ($= 0.867$ Kreisgrade) nach rechts, somit $[\alpha] = +119.4^{\circ}$.

Analyse:

3.664 mg Substanz gaben 10.18 mg CO₂, 3.53 mg H₂O, somit C = 75.80%, H = 10.78%.

3.346 mg Substanz gaben 9.265 mg CO₂, 3.20 mg H₂O, daher C = 75.54%, H = 10.70%.

Molekulargewicht:

0.758 mg Substanz gaben 3.925 mg Kampfer, Depression 24° , M = 322.

0.606 mg " " 4.364 mg " " 16°, M = 347.

Diesen Werten würde die Formel C₂₂H₃₈O₃ (C = 75.43%, H = 10.86%, M = 350) entsprechen.

Die reine Kaliverbindung krystallisiert ebenfalls in Nadeln. Der Körper selbst scheint acetylierbar zu sein, doch gab das bei etwa 267° schmelzende und gut krystallisierende Derivat nicht die zu erwartenden Resultate bei der Analyse. Eine Wiederholung der Reaktion war leider wegen Substanzmangels nicht ausführbar. Der Stoff ist ungesättigter Natur. Ein Versuch, ihn mit Alkohol und Natrium zu reduzieren, ergab ein Produkt, das bei 276° schmolz, bei der Analyse jedoch nicht die für die Formel C₂₂H₄₀O₃ berechneten Werte, sondern nahezu die gleichen Werte wie die Stammsubstanz lieferte, so daß es fraglich erscheint, ob die Substanz auf diesem Wege hydrierbar ist.

3.525 mg Substanz gaben 9.845 mg CO₂, 3.43 mg H₂O, daher C = 76.16%, H = 10.90%.

Oxydationsmittel (rauchende Salpetersäure, Permanganat in Eisessiglösung) greifen nur langsam an und führen zu harzigen Produkten.

Die Seifenlösung (R) ergab beim Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine ziemlich reichliche Fällung von Harzsäuren neben etwas Phlobaphenen. Der Niederschlag wurde filtriert, gut gewaschen, im Vakuum getrocknet und mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung unterwarf man dem Tschirch'schen Ausschüttelungs-

verfahren mit einprozentiger Ammonkarbonat-, Soda- und Natronlösung; die erhaltenen Fraktionen, welche alle starke Harzreaktionen gaben, waren amorph und färbten sich rasch dunkel, so daß von ihrer weiteren Verarbeitung Abstand genommen werden mußte.

In der sauren Unterlauge der Harzsäureabscheidung war ein deutlicher Vanillingeruch bemerkbar. Man schüttelte daher gründlich mit Äther aus, entzog der Ätherlösung das Vanillin mittels konzentrierter wässriger Bisulfitlösung, zerlegte diese sodann mit Salzsäure und schüttelte neuerlich mit Äther aus. Es wurde eine kleine Menge eines weißen, krystallinischen Körpers erhalten, der zwischen 78 und 80° schmolz, mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung, mit Bleiessig einen gelblich-weißen Niederschlag gab und starken Vanillegeruch zeigte. Zur Analyse reichte die gewonnene Menge nicht aus. Immerhin erscheint die Angabe von Bräutigam¹ dadurch bestätigt.

3. Der Alkoholauszug ergab keine charakteristischen Stoffe. Die Phlobaphene, in bekannter Weise gereinigt, bilden ein hellbraunes Pulver, die Gerbstoffe, nach der Rochleder'schen Methode durch die Bleisalze isoliert, sind eine braune amorphe Masse, die in der Kalischmelze Brenzkatechin abspaltet.

Reaktionen der Gerbstoffe:

Eisenchlorid: Grünfärbung, beim Kochen Fällung; Kupfersulfat: schwarzgrüner Niederschlag; Kupferacetat, Ammonmolybdat, Kaliumbichromat: braune Fällungen; Kalkwasser, Ätzbaryt, Bromwasser, Natriumnitrit und Salzsäure: gelbbraune Niederschläge; Kochsalzgelatine: weißliche Fällung; Brucin: grauer Niederschlag.

Im Filtrat von den Bleifällungen der Gerbstoffe fand sich Invertzucker.

Nachweis:

Darstellung des Glukosephenylosazons vom Fp. 204°. Reaktion nach Molisch positiv. Eine Lösung, die pro 100 cm³ 4.985 g Cu reduzierte, drehte im 2 dcm-Rohr 5.2° nach links. Daraus ergibt sich pro 100 cm³ für Glukose 1.184 g und für Fruktose 1.621 g.

4. Im Wasserauszug fanden sich Polysaccharide, deren Hydrolyse nur wenig positive Resultate ergab; mit Sicherheit konnten nur Pentosen nachgewiesen werden, während es nicht glückte, Galaktose, Mannose oder Fruktose aufzufinden.

5. Das mit indifferenten Lösungsmitteln erschöpfte Rindenpulver wurde noch mit heißer, sehr verdünnter Ätznatronlösung ausgekocht. In diesem Extrakt konnten nach dem Fleischer'schen Verfahren neben Schwefel- und Phosphorsäure noch Oxalsäure und Weinsäure (allerdings nur qualitativ) nachgewiesen werden.

¹ Arch. d. Pharmazie, 1900, 238, 555.

Quantitative Bestimmungen:

1. 12·526 g Trockensubstanz lieferten 0·4818 g in Petroläther, 0·2873 g in Äther und 1·5374 g in 95prozentigem Alkohol lösliche Stoffe. 2. 16·940 g Trockensubstanz wurden mit heißem Wasser erschöpft und die Auszüge auf 1000 cm³ gebracht; 100 cm³ dieser Lösung gaben 0·3061 g Gesamtrückstand und 0·0102 Extraktasche; 300 cm³ derselben Lösung gaben 0·0612 g Polysaccharide (nach Abzug der Asche; 100 cm³ derselben Lösung wurden mit Bleiessig auf 110 cm³ gebracht, 40 cm³ des entbleiten Filtrates reduzierten aus Fehling'scher Lösung 0·0215 g Cu; 100 cm³ derselben Lösung verbrauchten zur Neutralisation (Indikator: Phenolphthalein) 1·2 cm³ Lauge (1 cm³ = 0·02061 g. KOH); 100 cm³ derselben Lösung, nach der offiziellen Methode entgerbt, hinterließen unter Berücksichtigung der Korrekturen 0·1826 g Rückstand, somit 0·1235 g Gerbstoffe. 3). 1·1458 g Trockensubstanz hinterließen 0·0219 g Asche. 4. 4·1275 g Trockensubstanz lieferten 2·0349 g Rohfaser. 5. 2·3002 g Trockensubstanz verbrauchten nach Kjeldahl 6·2 cm³ H₂SO₄ (1 cm³ = 0·005734 g N).

Somit in 100 Teilen:

Petrolätherextrakt	3·85	Reduzier. Zucker	1·90
Ätherextrakt	2·29	Polysaccharide	1·20
Alkoholextrakt	12·27	Freie Säure (als KOH)	1·46
In Wasser lösl. Stoffe	18·07	Gesamtstickstoff	1·54
Extraktasche	0·60	Rohfaser	49·29
Gerbstoffe	7·29	Gesamtasche	1·91

Schließlich wäre noch zu bemerken, daß der von Bräutigam¹ isolierte, als Tiliadin bezeichnete Stoff der Lindenrinde von uns nicht aufgefunden werden konnte. Dem Tiliadin kommt der Fp. 228 bis 229° und die Formel C₂₁H₃₂O₂ zu, es ist nicht acetylierbar und gibt keine Phytosterinreaktionen. Ohne etwas Bestimmtes behaupten zu wollen, möchten wir doch auf die Möglichkeit hinweisen, daß das Tiliadin vielleicht ein Gemisch einiger der oben beschriebenen, aus dem Petroläther- und Ätherauszug gewonnenen Körper darstellt.

10. Weißbuche.

(Carpinus Betulus L.)

Bearbeitet von Klara Breyer.

Die zur Untersuchung verwendete Rinde war im Wienerwald zurzeit des Vorfrühlings gesammelt worden, und zwar gelangte nur Rinde von jungen, frischen Ästen zur Verarbeitung. Die Menge des luftgetrockneten Materials betrug 6 kg.

1. Der Petrolätherauszug, eine dunkelgrün gefärbte Masse darstellend, zeigte folgende Kennzahlen: Säurezahl 28·8, Verseifungszahl 117·4 und Jodzahl 83·5 (nach Hübl). Man verseifte wie in früheren Fällen mit 6prozentiger, alkoholischer Lauge und trennte durch Ausschütteln mit Äther die unverseifbaren Stoffe (S) von den verseiften (T).

Die anfangs gelbrot gefärbte, krystallinische Partie (S) ließ sich durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Essigester von den

¹ Arch. d. Pharmazie, 1900, 238, 555.

färbenden Anteilen befreien und bildete eine weiße, pulverige Substanz mit langer Schmelzlinie (85 bis 205°). Zur Trennung dieses Gemenges löste man zunächst in siedendem Alkohol und ließ erkalten, wobei ein feinflockiger Niederschlag ausfällt. Sobald die Flüssigkeit auf etwa 40° abgekühlt ist, filtriert man im Warmwassertrichter den Niederschlag (I) ab, das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mit Petroläther ausgekocht; dabei geht ein Teil in Lösung (II), der andere ungelöst gebliebene Anteil (III) wird im Heißwassertrichter abfiltriert. Durch dieses Verfahren wird eine grobe Trennung der drei vorhandenen Stoffe erzielt. Zur weiteren Reinigung krystallisiert man den Anteil (I) wiederholt aus Petroläther, Trichloräthylen und Essigester um, bis der konstante Fp. 79° erreicht ist. Aus dem zuletzt genannten Lösungsmittel krystallisiert der Körper in glänzenden Blättchen, die keine Phytosterin- oder Harzreaktion geben. Der Analyse zufolge liegt Cerylalkohol vor.

Analyse:

4.599 mg Substanz gaben 13.822 mg CO₂, 5.930 mg H₂O, also C = 81.970%, H = 14.430%.

4.914 mg Substanz gaben 14.674 mg CO₂, 6.193 mg H₂O, also C = 81.440%, H = 14.100%.

Ber. für C₂₇H₅₆O: C = 81.820%, H = 14.150%;

» » C₂₆H₅₄O: C = 81.670%, H = 14.140%.

Der Anteil (II) wurde vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mehrfach mit kleinen Mengen kalten Petroläthers behandelt, wobei der Cerylalkohol ungelöst bleibt, während das Phytosterin leicht löslich ist. Auch Umkrystallisieren aus wenig heißem Alkohol ist der Reinigung förderlich, da beim Erkalten sich Reste des Cerylalkohols in feinen Flocken abscheiden und durch rasches Filtrieren beseitigt werden können. Schließlich erhält man das Phytosterin rein (Fp. 134 bis 135°). Aus Alkohol fällt es in Blättchen, aus Essigester in flachen Nadeln aus, diese Krystallisationen enthalten Krystallwasser, aus Chloroform, Petroläther und trockenem Äther krystallisieren wasserfreie Nadeln.

Analyse:

Krystallwasserhaltige Substanz, 3.140 mg Substanz gaben 9.160 mg CO₂, 3.310 mg H₂O, daher C = 79.560%, H = 11.800%.

Wasserfreie Substanz, 3.173 mg Substanz gaben 9.69 mg CO₂, 3.42 mg H₂O, daher C = 83.290%, H = 12.060%.

Ber. für C₂₆H₄₄O + H₂O: C = 80.000%, H = 11.800%;

» » C₂₆H₄₄O: C = 83.870%, H = 11.820%.

Der Stoff gibt alle Phytosterinreaktionen. Das Acetylprodukt bildet perlmutterglänzende Blättchen vom Fp. 117°.

Analyse:

3·819 *mg* Substanz gaben 11·47 *mg* CO₂, 3·99 *mg* H₂O, daher C = 81·91%,
H = 11·69%.

2·401 *mg* Substanz gaben 7·20 *mg* CO₂, 2·401 *mg* H₂O, somit C = 81·78%,
H = 11·65%.

Ber. für C₂₆H₄₃O·C₂H₃O: C = 81·15%, H = 11·11%.

Die Zahlen stimmen nicht genau, wahrscheinlich war das Acetylprodukt noch nicht ganz rein.

Die Partie (III) enthielt den am höchsten schmelzenden Anteil des Stoffgemisches. Die Reindarstellung dieses Körpers bot infolge der Leichtlöslichkeit in den meisten gewöhnlich gebrauchten Solventien erhebliche Schwierigkeiten. Am besten verfährt man so, daß man das Produkt in viel Petroläther suspendiert (einige Zehntelgramme in einem halben Liter) und in die kochende Flüssigkeit tropfenweise Alkohol einfließen läßt, bis Lösung eintritt; ein Überschuß von Alkohol ist zu meiden, da die Krystallisation dadurch erschwert wird. Nach 4 bis 6 Tagen scheidet sich die Substanz in langen, öfters gebüschelten Nadeln aus. Diese Prozedur muß so oft wiederholt werden, bis das Produkt aus reinem Alkohol krystallisiert, denselben Fp. 249 bis 250° zeigt wie das aus dem Petroläther-Alkoholgemisch gewonnene. Da die völlige Abtrennung des Cerylalkohols recht schwierig ist, waren in unserem Falle etwa 50 Krystallisationen nötig (einschließlich der Aufarbeitung der Mutterlaugen).

Der nach Möglichkeit gereinigte Körper wurde analysiert.

Analyse:

3·440 *mg* Substanz gaben 9·660 *mg* CO₂, 3·620 *mg* H₂O, daher C = 76·59%,
H = 11·78%.

3·423 *mg* Substanz gaben 9·583 *mg* CO₂, 3·465 *mg* H₂O, daher C = 76·35%,
H = 11·33%.

Molekulargewicht nach Rast:

0·572 *mg* Substanz, 2·538 *mg* Kampfer, Depression 28°, M = 322.

0·775 *mg* Substanz, 3·587 *mg* Kampfer, Depression 27°, M = 320.

Diesen Werten kämen die Formeln C₁₈H₃₄O₂ oder C₁₇H₃₂O₂ nahe, ohne indes scharfe Übereinstimmung zu zeigen.

Die Substanz ist, wie bereits erwähnt, in Äther, Aceton, Essigester und Chloroform sehr leicht, auch in heißem Alkohol gut und nur in Petroläther äußerst schwer löslich. Aus den meisten dieser Lösungsmittel krystallisiert sie in Nadeln, am besten aus Alkohol, aus Chloroform fällt sie pulverig.

Die aus Alkohol gewonnenen Krystalle wurden krystallographisch untersucht. Herr Dr. C. Hlawatsch teilt darüber folgendes mit: »Längliche, farblose Blättchen, teils sechseckig, teils mit einseitiger, schiefer Abstutzung, Doppelbrechung mittelstark; durch die Blättchenebene erblickt man im konvergenten Lichte eine spitze Bisektrix γ, Achsenebene und α liegen senkrecht zur Längsrichtung, die Achsen außerhalb des Gesichtsfeldes. Auf der Tafelfläche erblickt

man Ätz- oder Wachstumsfiguren, die antimetrisch gestaltet sind. Im Falle rhombischer Symmetrie müßten daher die Krystalle der bisphenoidischen Klasse angehören, sonst der sphenoidischen Klasse des monoklinen Systems. Bei Annahme des rhombischen Systems führten die Messungen auf einen Prismenwinkel von $(110):(\bar{1}10) = 44^\circ$ und einen Domenwinkel von $(011):(0\bar{1}1)$ von $58^\circ 16'$, daneben ist noch eine Pyramide (111) mit einer Poldistanz von 31° , daraus berechnet sich ein Achsenverhältnis von $2.475:1:0.57$ oder in üblicher Aufstellung mit größerer a -Achse $0.404:1:0.23$. Das Doma wird dann natürlich zu (101) , der obige Prismenwinkel ist dann $(110):(\bar{1}\bar{1}0)$. Die Winkel φ für das Prisma schwanken zwischen $20^\circ 11'$ und $23^\circ 45'$, ohne daß eine gewisse Verteilung der Abweichung vom Mittelwert mit Sicherheit auf monokline Symmetrie schließen ließe. Bei monokliner Auffassung gilt natürlich nur das zuerst angegebene Achsenverhältnis.«

Der Körper ist optisch aktiv.

1.60 g in 100 cm^3 Chloroform drehen im 1 dm Rohr 3.5° Ventzke ($= 1.2138$ Kreisgrade) nach rechts, daher $[\alpha] = +75.8^\circ$.

Die Reaktionen nach Liebermann, Mach und Hesse-Salkowski sind schwach. Der Körper scheint acetylierbar zu sein, das Reaktionsprodukt krystallisiert aus Alkohol in derben, durchsichtigen Nadeln vom Fp. 217° ; die Analyse ergab jedoch keine befriedigenden Werte (wahrscheinlich infolge unvollständiger Acetylierung). Der Stoff ist ungesättigt und addiert Brom in Chloroformlösung; das Bromprodukt ist undeutlich krystallinisch und schmilzt bei 117° . Versuche mittels Dimethylsulfat und Diazomethan zu methylieren verliefen ergebnislos, was mit Rücksicht auf die Acetylierbarkeit auffallend ist. Hingegen zeigte sich, daß der Körper selbst Methoxyl enthält.

5.185 mg Substanz lieferten 2.085 mg AgJ, daher $\text{CH}_3\text{O} = 5.320\%$.

2.571 mg » » 0.912 mg AgJ, » $\text{CH}_3\text{O} = 4.700\%$.

Im Mittel wurde somit 5.01 Methoxyl gefunden, also nur halb so viel als mindestens vorhanden sein müßte, wenn die obigen Formeln $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_2$ oder $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ zu Recht bestünden, die erstere würde 11.560% , die letztere 10.470% Methoxyl erfordern. Der Methoxylzahl würde somit ein doppelt so großes Molekulargewicht entsprechen. Nun liegt aber kein Grund vor, die wiederholt und sorgfältig bestimmten Molekulargewichtswerte zu bezweifeln, es sei denn, daß die Rast'sche Methode im vorliegenden Falle versagt, was bisweilen vorkommt. Diese Umstimmigkeiten aufzuklären fehlte es an Material.

Versuche, den Körper mit Natrium in absolut alkoholischer Lösung zu reduzieren, verliefen negativ, die Substanz wurde unverändert zurückgewonnen. Hingegen wirken starke Oxydationsmittel, z. B. gepulvertes Kaliumpermanganat in Eisessiglösung ein. Im letzteren Falle scheinen mehrere Oxydationsprodukte zu entstehen, eines derselben ließ sich durch Fraktionierung aus Alkohol anscheinend in leidlich reinem Zustand gewinnen. Es schmolz bei

234 bis 236°, war nicht saurer Natur; die Analyse ergab Werte, die erkennen lassen, daß die Oxydation keine tiefgreifende war.

Analyse:

3·440 mg Substanz gaben 9·120 mg CO₂, 3·15 mg H₂O, somit C = 72·300%,
H = 10·250%.

Aus dem ganzen Verhalten des Stoffes geht hervor, daß er chemischen Reaktionen ziemlich schwer zugänglich ist. Es muß noch erwähnt werden, daß er dem von Ch. Feinberg aus der Haselrinde isolierten und als Coryliresinol¹ bezeichneten Körper sehr ähnlich und vielleicht mit ihm identisch ist, was mit Rücksicht auf die systematische Verwandtschaft von Hasel und Weißbuche ganz gut möglich wäre. Auch Weiß² fand einen sehr ähnlichen Körper in der Schwarzerlenrinde und es erscheint somit nicht unwahrscheinlich, daß es sich hier um ein weiter verbreitetes chemisches Individuum handelt.

Die rotgelben Mutterlaugen von der anfänglichen Reinigung des unverseifbaren Anteils (S) unterwarf man einer ähnlichen Prozedur, wie sie seinerzeit Weiß (l. c.) bei der Schwarzerle angewandt hatte, und konnte dadurch noch erhebliche Mengen des oben beschriebenen Phytosterins gewinnen.

Die oben erwähnten Seifen (T) wurden mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, die ausgeschiedene Masse abfiltriert, gewaschen, im Vakuum getrocknet und sodann mit kaltem Petroläther ausgezogen, um die Fettsäuren von den Harzsäuren und Phlobaphenen zu trennen. Die Fettsäuren waren überwiegend (zu etwa 80%) flüssig; ihre relativ große Menge war auffallend, da die Buchen nach Fischer³ zu den »Stärkebäumen« gehören. Die Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren erfolgte nach dem Verfahren von Kreis.⁴ Die Fraktionierung der festen Fettsäuren ergab eine Endfraktion mit dem Fp. 61° (wahrscheinlich Palmitinsäure) und eine Kopffraktion mit dem Fp. 72°, wahrscheinlich Stearinsäure, die noch kleine Mengen einer höher molekularen Fettsäure enthielt und daher einen etwas überhöhten Schmelzpunkt zeigte. Damit stimmte der etwas erniedrigte Neutralisationswert überein.

13·226 mg Substanz verbrauchten 0·295 cm³ 0·1 norm. Kalilauge (Faktor 1·540), daher N = 192·7.

11·050 mg Substanz verbrauchten 0·245 cm³ der gleichen Lauge, daher N = 191·6.

Ber. für Stearinsäure: 197.

¹ Monatshefte für Chemie, 44, 261 (1923).

² » » » 46 (1925).

³ Czapek, Biochemie, I, 750.

⁴ Chem. Zeitg., 1895, 451.

Die flüssigen Fettsäuren unterwarf man der Oxydation nach Hazura mit Permanganat. Aus dem in Äther leichter löslichen Anteil konnte man durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Äther und Alkohol eine in anscheinend rhombischen Täfelchen krystallisierende, bei 130° schmelzende Säure, Dioxystearinsäure, gewinnen.

Analyse:

1.964 mg Substanz gaben 4.890 mg CO₂, 1.94 mg H₂O, daher C = 67.910/0, H = 11.060/0.

Ber. für C₁₈H₃₆O₄: C = 68.350/0, H = 11.390/0.

Der in Äther schwer lösliche Anteil der Oxy Säuren lieferte nach der Krystallisation aus Wasser, Eisessig und Alkohol Sativinsäure, die in weichen, seidenartig glänzenden, mikroskopischen Nadeln vom Fp. 173° erhalten wurde.

Analyse:

2.635 mg Substanz gaben 5.960 mg CO₂, 2.53 mg H₂O, somit C = 61.690/0, H = 10.750/0.

0.1168 g Substanz gaben 0.2649 g CO₂ und 0.1115 g H₂O, daher C = 61.850/0, H = 10.670/0.

Ber. für C₁₈H₃₆O₆: C = 62.070/0, H = 10.340/0.

Linusinsäuren wurden nicht gefunden. Die flüssigen Fettsäuren zeigten die Jodzahl 133, woraus folgt, daß Ölsäure und Linolsäure in nahezu gleicher Menge vorhanden waren.

Das saure Filtrat von der Abscheidung der rohen Fettsäuren ergab bei der Prüfung auf Phosphorsäure und Glyzerin positive Resultate, während sich Cholin nicht nachweisen ließ.

2. Der Ätherauszug, eine grüne, pulverige Masse bildend, wurde so wie der Petrolätherextrakt mit normaler alkoholischer Kalilauge verseift. Beim Ausschütteln der wässerigen Seifenlösung mit Äther ging ein Teil der Stoffe in die Ätherlösung (U) über, während ein anderer Teil (V) in der wässerigen Flüssigkeit (W) suspendiert blieb. Der Anteil (U) ließ sich bald als ein Gemenge von Cerylalkohol und dem Körper vom Fp. 250° erkennen; der letztere war in relativ reichlicher Menge vorhanden; beide Stoffe wurden gereinigt und mit den betreffenden Anteilen des Petrolätherextraktes vereinigt. Den Teil (V) unterwarf man einem ähnlichen Reinigungsverfahren, wie es bei dem analogen Stoff der Lindenrinde beschrieben wurde, d. h. man filtrierte ab, wusch den Niederschlag gut mit warmem Wasser aus und löste in salzsäurem Alkohol; das ausgeschiedene gallertige Produkt wurde in Äther gelöst und durch Schütteln mit einprozentiger Kalilauge wieder in die schwerlösliche Kaliverbindung übergeführt; dieser Prozeß wurde einige Male wiederholt und hierauf der Körper mehrfach mit Petroläther gründlich ausgekocht, um ihn von den hartnäckig anhaftenden Resten des Cerylalkohols zu befreien.

Alsdann beseitigte man durch Auskochen mit Wasser das Chlorkalium, das infolge der Zerlegung des Kalisalzes mittels Salzsäure entstanden war, und löste aus Alkohol um. Nun schied sich der Körper unter günstigen Umständen krystallisiert aus. Es zeigen sich ganz ähnliche Erscheinungen wie bei der von D. Ziffer beschriebenen Platanolsäure.¹ Der Stoff ist löslich in Äther, Chloroform, Aceton, Essigester, Eisessig, Benzol und Alkohol und hat die Neigung als durchsichtige am Boden des Gefäßes haftende Gallerte sich auszuscheiden. Mitunter tritt unerwartet, unter nicht feststellbaren Bedingungen, Krystallisation ein, doch liefern die Lösungen des krystallisierten Stoffes häufig wieder amorphe Ausscheidungen. Auch Umlösen aus mineralsaurem Alkohol führte nicht mit Sicherheit (wie bei der Platanolsäure) zur Krystallbildung. Am besten noch bewährte es sich, eine konzentrierte alkoholische Lösung längere Zeit im Eisschrank aufzubewahren, wobei die Substanz in eigenartigen, perlmutterglänzenden, kleinen, muscheligen Gebilden ausfiel, die leicht als Krystallaggregate erkennbar waren.

Bezüglich der Krystallform teilte Herr Dr. C. Hlawatsch folgendes mit: »Farblose, sehr dünne Blättchen mit äußerst schwacher Doppelbrechung (bei gekreuzten Nikols keine Aufhellung). Auch im konvergenten Licht ist keine Interferenzfigur zu beobachten, mit Gipsblättchen ergibt sich eine Farbenverteilung, die auf eine positive Bisektrix schließen läßt. Die Blättchen zeigen sechseckige, rhombische oder dreieckige Umrisse mit zwei Winkeln von 62° und einem Winkel von 56° , hexagonales System oder Oktaeder sind daher ausgeschlossen. Die Blättchen scheinen in drei um etwa 60° verwendeten Stellungen übereinander zu liegen, mithin ähnliche Verhältnisse zu zeigen wie etwa Borsäure. Sie dürften dem monoklinen System angehören.«

Der gereinigte Körper hat keinen scharfen Fp., sondern zerfällt sich im Kapillarrohr bei 276 bis 277° .

Analyse:

3.180 mg Substanz gaben 8.810 mg CO_2 , $3.02 \text{ mg H}_2\text{O}$, somit $C = 75.56\%$, $H = 10.62\%$.

3.408 mg Substanz gaben 9.480 mg CO_2 , $3.28 \text{ mg H}_2\text{O}$, daher $C = 75.87\%$, $H = 10.76\%$.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast.

0.380 mg Substanz, 2.668 mg Kampfer, Depression 15.5° , $M = 368$.

0.445 mg Substanz, 3.360 mg Kampfer, Depression 15° , $M = 353$.

Diese Werte würden sich der Formel $C_{22}H_{38}O_3$ gut anschließen ($C = 75.42\%$, $H = 10.86\%$, $M = 350$).

Die Substanz ist optisch aktiv (rechts drehend), die Liebermann'sche und Mach'sche Reaktion sind stark, die Reaktionen nach Hesse-Salkowski und Moleschott schwach. Brom wird leicht

¹ Monatshefte für Chemie, 46 (1925).

addiert, das Additionsprodukt ist aber sehr zersetzlich. Essigsäureanhydrid wirkt ein, doch konnte das Reaktionsprodukt nicht kristallisiert, sondern nur pulverig erhalten werden; es zeigte trotz öfteren Umkrystallisierens eine gelbliche Farbe und zersetzte sich bei 262° . Methoxyl ist in der ursprünglichen Substanz nicht nachzuweisen, dagegen scheint der Körper selbst methylierbar zu sein.

Der hier besprochene Stoff zeigt große Ähnlichkeit mit den in der Platane, Linde und im Hartriegel gefundenen analogen Stoffen; trotz der weitgehenden Ähnlichkeit im Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien, trotz der naheliegenden Zersetzungspunkte, der Schwerlöslichkeit der Alkalisalze in Wasser usw. bleiben doch mehrfach gewisse Differenzen in der prozentischen Zusammensetzung und im optischen Verhalten bestehen, die es bedenklich erscheinen lassen, alle vier Stoffe ohne weiteres als identisch anzusehen. Wohl sind Platanolsäure und der Körper (C) der Hartriegelrinde mit größter Wahrscheinlichkeit als gleich anzusehen,¹ bei den übrigen ist es aber nicht ausgeschlossen, daß sie eine Gruppe zwar sehr ähnlicher, aber doch verschiedener Stoffe bilden.

Eine sichere Entscheidung hierüber muß fernerer Versuchen vorbehalten bleiben.

Die früher erwähnte Seifenlösung (W) wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, die ausgeschiedenen gelblichgrünen Harzsäuren nahm man in Äther auf und unterwarf sie der fraktionierten Ausschüttelung nach Tschirch. Sämtliche Produkte neigten sehr zur Oxydation und bildeten bald braune klebrige Massen, die eine weitere Verarbeitung aussichtslos erscheinen ließen.

3. Der Alkoholauszug enthielt wie bei den anderen Rinden Phlobaphene, Gerbstoffe und Invertzucker; die Trennung dieser Stoffe erfolgte so wie in den früheren Fällen. Die Phlobaphene bilden ein bräunliches Pulver, das in der Kalischmelze Brenzkatechin liefert, die Gerbstoffe stellen eine braune amorphe Masse dar, welche alle typischen Reaktionen zeigt und in der Kalischmelze ebenfalls Brenzkatechin abspaltet.

Reaktionen:

Eisenchlorid, Kupferacetat und Kupfersulfat: grüne Fällungen; Bleizucker, Bromwasser, Ätzbaryt, Zinnchlorid: gelbe Niederschläge; Kaliumbichromat, Ammonmolybdat: braune Fällungen; Brucin, Formalin-Salzsäure und Kochsalz-Gelatine: graue oder gelbliche Niederschläge; Alkalien: rotgelbe Färbung.

Das Filtrat von den Bleifällungen der Gerbstoffe wurde entbleit, mußte aber infolge seiner dunklen Färbung noch mit Tierkohle und $\text{Al}(\text{OH})_3$ gereinigt werden, ehe es zur Prüfung auf Invertzucker dienen konnte.

Nachweis:

Darstellung des Osazons vom Fp. 204° . Positive Reaktion nach Molisch. Eine Lösung, die pro 100 cm^3 4.282 g Cu reduzierte, drehte im 2 dm -Rohr 1.8° Ventzke nach links. Daraus ergibt sich nach öfters erwähnter Rechnung pro 100 cm^3 1.3155 g Glukose und 1.0707 Fruktose.

¹ S. o. S.

4. Der Wasserauszug enthielt unter anderem Polysaccharide, in deren Hydrolysenprodukten bloß Pentosen mit Sicherheit nachgewiesen werden konnten, während die Identifizierung von Hexosen nicht gelang.

Quantitative Bestimmungen:

1. 14.815 g Trockensubstanz gaben an Petroläther 0.4569 g, an Äther 0.5025 g und an Alkohol 1.6880 g Substanz ab. 2. 15.540 g Trockensubstanz wurden mit heißem Wasser erschöpft und die Auszüge auf 1000 cm³ gebracht; 100 cm³ dieser Lösung ergaben 0.2620 g Gesamtrückstand und 0.0304 g Extraktasche; 100 cm³ derselben Lösung verbrauchten zur Neutralisation 1.5 cm³ 0.5 norm. Kalilauge (Faktor 0.7361); 100 cm³ derselben Lösung, nach der offiziellen Methode entgerbt, hinterließen nach Berücksichtigung der Korrekturen 0.1391 g Rückstand, enthielten also 0.1230 g Gerbstoffe; 300 cm³ derselben Lösung ergaben 0.0585 g Polysaccharide; 100 cm³ derselben Lösung wurden mit 10 cm³ Bleiessig geklärt, 40 cm³ des entbleiten Filtrates reduzierten aus Fehling'scher Lösung 0.0275 g Cu. 3. 3.7614 g Trockensubstanz lieferten 1.6925 g Rohfaser. 4. 1.7579 g Trockensubstanz verbrauchten nach Kjeldahl 10.29 cm³ H₂SO₄ (1 cm³ = 0.002928 g N). 5. 1.3754 g Trockensubstanz hinterließen 0.0982 g Asche.

In 100 Teilen:

Petrolätherauszug	3.08	Reduzier. Zucker	2.60
Ätherauszug	3.39	Polysaccharide	1.25
Alkoholauszug	11.39	Freie Säure (als KOH).	1.99
In Wasser lösliche Stoffe	16.86	Gesamtstickstoff	1.71
Extraktasche	1.96	Rohfaser	45.00
Gerbstoffe	7.92	Gesamtasche	7.14

Zur Chemie heterotropher Phanerogamen

VI. Mitteilung

Von

Julius Braunhauser

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. November 1925)

Die vorliegende Arbeit betrifft die in den Beeren der Mistel (*Viscum album* L.) enthaltenen Fett- und Harzstoffe und soll eine frühere, vorläufige Mitteilung über diesen Gegenstand¹ erweitern und ergänzen. Als Rohmaterial diente käuflicher Vogelleim, dessen Gewinnungsweise Hanausek² genau beschrieben hat; den Angaben dieses Autors entsprechend stellte das von uns verwendete Produkt eine graue, zähe, weinartig riechende Masse dar, in welcher deutlich faserige Bestandteile wie auch Samen und Schalen der Beeren zu erkennen waren.

Zur Gewinnung der Fette und Harze wurde das Rohmaterial erschöpfend mit Petroläther extrahiert und der Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Aus 2 kg Vogelleim wurden 600 g Rohharz (also 30%) erhalten. Das letztere bildet eine dunkelgrüne, äußerst dickflüssige, zu seidenglänzenden Fäden ausziehbare Masse.

Kennzahlen:

0.7174 g Substanz verbrauchen zur Verseifung 1.39 cm³ Lauge (1 cm³ = 0.02892 g KOH), daher Verseifungszahl 56.1. 1.7530 g Substanz benötigen zur Neutralisation 0.4 cm³ Lauge (1 cm³ = 0.02259 g KOH), daher Säurezahl 5.1. 0.6435 g Substanz verbrauchten 27.86 cm³ Hübl'scher Jodlösung (0.1 norm., Faktor 1.1013), daher Jodzahl 60.5. 3.9459 g Substanz ergaben 2.9355 g Unverseifbares, somit 74.39%. Daraus berechnet sich für den verseifbaren Anteil ein Verseifungswert von 218.7.

Die Substanz wurde mit alkoholischer normaler Lauge 4 Stunden lang gekocht, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit heißem Wasser versetzt; dabei gehen die Seifen (A) in Lösung, während sich das Unverseifbare (B) in klumpigen, gelben Stücken zu Boden setzt. Die Seifenlösung wird so weit als möglich abgetrennt, der Rest samt den unverseifbaren Stoffen in einen Schütteltrichter gebracht und mit einem Gemisch von Äther und Petroläther ausgeschüttelt. Dabei geht ein Teil der Stoffe in Lösung (C), während ein anderer (D) ungelöst bleibt.

Die Seifenlösung (A) zerlegte man mit verdünnter Schwefelsäure, wobei ein Geruch nach flüchtigen Fettsäuren auftrat. Die Hauptmenge der Fettsäuren war fest. Man krystallisierte aus heißem Alkohol unter Tierkohlezusatz um. Das gereinigte Säuregemisch

¹ Einleger, Fischer und Zellner, Monatshefte 44, 284 (1923).

² Pharmaz. Post, 51, 37 (1918).

zeigte eine Schmelzlinie von 42 bis 57° und wurde mittels der Magnesiumsalze in seine Komponenten zerlegt. Aus der Kopffraktion ließ sich eine Säure vom F. 75 bis 76° allerdings nur in sehr geringer Menge gewinnen, wahrscheinlich Arachinsäure. Die folgenden Fraktionen lieferten bei weiterer Reinigung Stearinsäure (Fp. 68 bis 69°, Neutralisationswert 195); aus den nächsten Fraktionen wurde die in reichlicher Menge vorhandene Palmitinsäure isoliert (Fp. 59 bis 61°, Neutralisationswert 216) und nach dieser aus späteren Fraktionen Myristinsäure (Fp. 53 bis 55°, Neutralisationswert 243·7). Fettsäuren mit noch kleinerem Molekulargewicht dürften nicht vorhanden sein, da die letzten Fraktionen durchaus Schmelzpunkte und Neutralisationswerte aufweisen, welche denen der Myristinsäure naheliegen.

Die flüssigen Fettsäuren, deren Menge sehr gering ist, dürften hauptsächlich aus Ölsäure bestehen; sie konnten nicht genauer untersucht werden.

Der ungelöst gebliebene Anteil D wird mit heißem Alkohol behandelt, wobei eine braune kautschukartige Substanz ungelöst bleibt. Diese wird mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, getrocknet, in Benzol gelöst und der Nitrosierung nach Harries-Fendler¹ und Alexander² unterworfen; die Lösung färbt sich gelb, nach einer Stunde grün und schließlich rotbraun, während sich ein gelbgefärbter Körper an den Gefäßwandungen absetzt; man läßt nach der Reaktion noch einige Stunden stehen, gießt das Benzol ab, löst den ausgeschiedenen Stoff in Essigester und fällt ihn aus dieser Lösung mit Äther. Er bildet ein feinkörniges, hellgelbes Pulver, das sich bei 133 bis 135° zersetzt.

Analyse:

5·325 mg Substanz gaben 0·563 cm³ N bei 735 mm Druck und 22°, daher N = 11·820%.

3·820 mg Substanz gaben 0·402 cm³ N bei 734 mm und 19°, daher N = 11·880%.

5·205 „ „ „ 0·545 „ N „ 733 „ „ 15·5°, „ N = 11·950%.

Nach den Angaben von Alexander schwankt der N-Gehalt der Kautschuknitrosite nach der Herkunft zwischen 10·8 und 12·40%; für die Formel C₉H₁₂O₆N₂ berechnet sich N = 11·420%.

Es erscheint somit sichergestellt, daß der analysierte Stoff das Kautschuknitrosit und der native Körper, der seinerzeit von Reinsch als Viskautschin³ bezeichnet wurde, tatsächlich Kautschuk ist. Im Harz der Loranthusbeeren konnte dieser Stoff nicht gefunden werden,⁴ so daß in dieser Beziehung die beiden sonst so ähnlichen Harze zu differieren scheinen.

¹ Berl. Ber., 36, 1937 (1903); Gummizeitg., 25, 269 (1911).

² „ „ 40, 1070 (1907).

³ Chem. Centralbl., 1861, 148.

⁴ Monatshefte, 44, 276 (1923).

Bei der anfangs erwähnten Ausschüttelung der Seifenlösung (A) traten sehr beständige Emulsionen auf, welche abgetrennt und für sich untersucht wurden, wobei sie sich als Gemische von fettsauren Salzen und Kautschuk erwiesen.

Der in Petroläther und Äther lösliche Anteil (C) des verseiften Rohharzes bildete nach Beseitigung der Lösungsmittel eine goldgelbe, durchsichtige Harzmasse. Diese wurde in der fünf- bis siebenfachen Menge Aceton in der Siedehitze gelöst und dann rasch abgekühlt, worauf sich eine feinflockige Substanz (E) abschied, die auf dem Filter silbrig glänzende Blättchen bildete. Die abfiltrierte Harzlösung wurde mit etwas Aceton versetzt, erhitzt und rasch abgekühlt, wobei eine neuerliche Abscheidung des Körpers (E) erfolgte. Dies wurde so oft (vier- bis fünfmal) wiederholt, bis keine Abscheidung mehr eintrat.

Die Substanz (E) ist in Alkohol und Essigester nur in der Siedehitze, in Petroläther und Trichloräthylen schon bei Zimmertemperatur löslich. Nach öfterem Umkrystallisieren zeigt sie den Fp. 71 bis 72°. Ein Körper mit dem gleichen Schmelzpunkt ist von Zellner aus dem Viscumharz, von J. Fischer aus den Blättern von *Loranthus europaeus* isoliert worden.¹ Gemische beider Produkte mit dem Körper (E) zeigten keine Schmelzpunktsdepression, so daß ihre Identität wahrscheinlich ist. Obwohl nun die Substanz, aus mehreren Lösungsmitteln umkrystallisiert, sich wie ein chemisches Individuum verhielt und einen konstanten Fp. zeigte, lag doch ein Gemisch zweier Körper vor. Die Trennung der beiden Stoffe erfolgte in der Weise, daß man das Gemisch in Eisessig auf 80° erwärmte; dabei geht ein Teil in Lösung, während der andere in Gestalt öligler Tropfen auf der Flüssigkeit schwimmt. Man entfernt nun das Gefäß vom Wasserbad, worauf die Öltropfen bald erstarren; nun hebt man diese sofort mit einem Spatel ab, denn gleich darnach beginnt der andere Körper sich in Flocken abzuschneiden, so daß für eine Filtration keine Zeit bleibt. Die Prozedur wird wiederholt und sodann jede der beiden Komponenten aus Essigester und Eisessig umkrystallisiert.

Der in Eisessig schwerer lösliche Stoff ist ein Kohlenwasserstoff vom Fp. 65° und, wie der Mischschmelzpunkt bewies, identisch mit dem aus *Loranthus* gewonnene Paraffin.

Analyse:

0·1297 g Substanz gaben 0·1752 g H₂O, 0·4058 g CO₂, H = 15·000%, C = 85·320%.

0·1095 g Substanz gaben 0·1469 g H₂O, 0·3428 g CO₂, daher H = 14·90%, C = 85·370%.

Molekulargewicht nach Rast:

0·556 mg Substanz gaben 3·575 mg Kampfer, Depression 15°, M = 415.

0·4785 mg „ „ 2·744 „ „ 17·0°, M = 410.

Ber. für C₃₀H₆₂: H = 14·790%, C = 85·300%, M = 422.

¹ Monatshefte, 44, 284 und 287 (1923).

Der zweite Körper wurde als Cerylalkohol identifiziert, und zwar durch den Fp. 79° , den unveränderten Mischschmelzpunkt mit einem Cerylalkohol anderer Provenienz, durch Aussehen und Löslichkeit sowie durch die Analyse.

Analyse:

0·1219 g Substanz gaben 0·1580 g H_2O , 0·3643 g CO_2 , daher $H = 14\cdot40\%$,
 $C = 81\cdot58\%$.

0·1401 g Substanz gaben 0·180 g H_2O , 0·419 g CO_2 , daher $H = 14\cdot34\%$,
 $C = 81\cdot56\%$.

0·0955 g Substanz gaben 0·1250 g H_2O , 0·286 g CO_2 , daher $H = 14\cdot53\%$,
 $C = 81\cdot67\%$.

Ber. für $C_{26}H_{54}O$: $H = 14\cdot14\%$, $C = 81\cdot67\%$.

Damit ist festgestellt, daß der seinerzeit als Loranthylalkohol beschriebene Körper kein chemisches Individuum, sondern ein Gemisch und daher der Name Loranthylalkohol zu streichen ist.

Die weitere Aufarbeitung der von dem beschriebenen Anteil (E) abfiltrierten Harzlösung gestaltete sich ziemlich umständlich. Zunächst wurde das Lösungsmittel abdestilliert und die an der Luft gut getrocknete Harzmasse in einem Gemisch von gleichen Mengen Aceton und Alkohol gelöst, wobei eine krystallinische Substanz (F) unlöslich zurückblieb. Nach Wiederholung dieser Prozedur löste man die Harzmasse in Alkohol und ließ das Lösungsmittel langsam an der Luft verdunsten. Dabei schied sich noch eine kleine Menge des Anteils (F) aus. Bei der Reinigung dieser Substanz durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Essigester zeigte sich bald, daß wieder das obige Gemisch von Kohlenwasserstoff und Cerylalkohol vorlag. Nach der Beseitigung von (F) krystallisierte aber nach einigen Tagen aus der alkoholischen Lösung ein anderer Stoff (G) aus, der sich durch seine an den Gefäßwandungen haftenden Krystallisationen und seinen weit höheren Fp. von dem flockigen Niederschlag (F) deutlich unterschied. Der Körper (G) wurde abgenutscht. Um weitere Mengen zu gewinnen, verfuhr man nach zwei Methoden: 1. Die Harzmasse wurde in der fünf- bis zehnfachen Menge Alkohol oder Eisessig gelöst und einige Tage bei 0° aufbewahrt, die ausgeschiedene Substanz abgesaugt und das Filtrat weiter in der Eiskälte belassen, wobei weitere Krystallisationen auftraten; nach zwei bis drei Wochen hörten diese auf, manchmal ließ sich noch ein Rest durch Verdünnen der Lösung mit Wasser (bis zur beginnenden Trübung) gewinnen; 2. das lufttrockene Harz wurde in gelinder Wärme mit niedrigsiedendem Petroläther extrahiert, wobei ein Teil (α) in Lösung ging; das ungelöst Gebliebene kochte man gründlich mit Benzin aus, welches wieder einen Teil des Harzes aufnahm (β), während ein Rest (γ) ungelöst blieb. Sowohl (α) wie (β) sind nun ohne größere Schwierigkeit zur Abscheidung des Körpers (G) zu bringen, wenn man sie in wenig verdünntem Alkohol oder Eisessig in der Wärme löst und die Lösung in der Krystallisierschale an einem kühlen

Orte aufbewahrt. Immerhin sind beide Verfahren zeitraubend und der Erfolg nicht gleichmäßig.

Der Körper (G), der anfangs eine Schmelzlinie von 166 bis 171° zeigte, wurde zuerst aus Eisessig, dann aus Alkohol-Essigester und schließlich aus Methylalkohol umkrystallisiert, bis ein konstanter Fp. 206 bis 207° erreicht war.

Der Stoff krystallisiert in Nadeln, die öfters tannenzweigartig aneinanderhängen (aus Holzgeist) und einen silbrigen Glanz zeigen (aus Eisessig). In Petroläther, Äther, Aceton und Alkohol ist die Substanz in der Siedehitze leicht löslich, in Äther auch schon bei Zimmerwärme. Mit dem Liebermann'schen Reagens tritt eine intensive Rotfärbung auf.

Analyse:

0·1219 g Substanz gaben 0·1349 g H₂O, 0·3687 g CO₂, daher H = 12·290/0, C = 82·480/0.

5·300 mg Substanz gaben 5·7621 mg H₂O, 16·172 mg CO₂, somit H = 12·080/0, C = 83·220/0.

4·860 mg Substanz gaben 5·266 mg H₂O, 14·792 mg CO₂, somit H = 12·040/0, C = 83·00/0.

5·120 mg Substanz gaben 5·563 mg H₂O, 15·483 mg CO₂, daher H = 12·080/0, C = 82·470/0.

Im Mittel: 12·120/0, C = 82·790/0.

Molekulargewicht nach Rast:

1·096 mg Substanz gaben 7·187 mg Kampfer, Depression 17°, M = 359.

0·800 » » » 4·602 » » » 21°, M = 331.

Diesen Werten entspricht die Formel C₂₄H₄₂O mit H = 12·10/0, C = 83·20/0, M = 346.

Der Stoff ist acetylierbar. Das Acetylprodukt ist in Alkohol auch in der Siedehitze nur wenig, in Holzgeist fast gar nicht löslich, läßt sich am besten aus Eisessig umkrystallisieren und bildet silberglänzende, unregelmäßig begrenzte Blättchen vom Fp. 207°. Der Mischschmelzpunkt mit der Stammsubstanz ist stark deprimiert.

Analyse:

0·1356 g Substanz gaben 0·1418 g H₂O, 0·4044 g CO₂, somit H = 11·610/0, C = 81·330/0.

0·0987 g Substanz gaben 0·1003 g H₂O, 0·2941 g CO₂, daher H = 11·290/0, C = 81·260/0.

Ber. für C₂₆H₄₄O₂: H = 11·340/0, C = 80·410/0.

Die ursprüngliche Substanz addiert in Chloroformlösung Brom und Jod. Das Bromprodukt ist gelbgefärbt, undeutlich krystallisiert, unlöslich in Methylalkohol, leichter in siedendem Äthylalkohol, sehr leicht in Aceton, schmilzt bei 150 bis 151°.

Der Körper ist auch methylierbar. Die Reaktion mit Diazomethan liefert ein Produkt, das aus Alkohol, Äther oder Aceton in Nadeln krystallisiert und bei 190 bis 191° schmilzt.

Analyse:

0·1496 g Substanz lieferten 0·0716 g AgJ entsprechend 6·30% Methoxyl; berechnet für $C_{25}H_{44}O$: 8·610%; die Analyse gibt somit keine befriedigende Übereinstimmung; möglicherweise war die Methylierung keine vollständige, doch war eine Wiederholung wegen Substanzmangels nicht möglich; immerhin ist die Methylierbarkeit des Körpers sichergestellt.

Die Oxydation mit Permanganat in Eisessiglösung liefert ein Produkt, das undeutlich krystallisiert und, aus Eisessig und Alkohol umgefällt, bei 153° schmilzt.

Analyse:

0·0577 g Substanz gaben 0·0572 g H_2O , 0·1475 g CO_2 , daher $H = 11·01\%$,
 $C = 69·70\%$.

Der Körper ist nicht saurer Natur, die Cholestolreaktion ist positiv, aber schwächer als die des Stammkörpers.

Der obenerwähnte amorphe Harzkörper α ist in Alkohol, Aceton, Eisessig, Essigester, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff meist schon in der Kälte, jedenfalls aber in der Wärme löslich. Wiederholt aus Benzin umgefällt, bildet er eine fast farblose, glasige Masse, die bei 80 bis 82° schmilzt.

Analyse:

0·1339 g Substanz gaben 0·1430 g H_2O , 0·3829 g CO_2 , somit $H = 11·86\%$,
 $C = 77·98\%$.

Der Harzanteil β ist in den obengenannten Lösungsmitteln ebenfalls löslich und unterscheidet sich von dem α -Körper dadurch, daß er in Eisessig und Benzin wesentlich schwerer löslich ist. Aus siedendem Benzin umgefällt, bildet er eine fast farblose, spröde, völlig amorphe Masse, die bei 89 bis 90° schmilzt und so wie der α -Körper mit dem Liebermann'schen Reagens eine intensive Rotfärbung liefert.

Analyse:

0·0991 g Substanz gaben 0·1066 g H_2O , 0·2819 g CO_2 , somit $H = 11·95\%$,
 $C = 77·58\%$.

0·1079 g Substanz gaben 0·1115 g H_2O , 0·3079 g CO_2 , somit $H = 11·48\%$,
 $C = 77·82\%$.

Die Analysenzahlen des α - und β -Harzes stimmen bis auf die unvermeidlichen Fehler miteinander überein. Ob die beiden Stoffe der Hauptsache nach identisch und nur durch einen verschiedenen Gehalt nicht isolierbarer und die Analyse nicht beeinflussender Begleitkörper unterschieden sind oder ob es sich um verschiedene Gemische mehrerer isomerer Substanzen handelt, läßt sich bei der völlig amorphen Beschaffenheit dieser Substanzen nicht feststellen. Bemerkenswert ist jedenfalls, daß J. Fischer seinerzeit (l. c.) für das amorphe Loranthusharz ganz übereinstimmende Zahlen gefunden hat, die ebenfalls der Formel $(C_{10}H_{18}O)_n$ entsprechen, obwohl damals die Abscheidung eines Körpers vom Typus des Stoffes (G) nicht

versucht worden war und die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, daß ein solcher Begleitstoff mit analysiert wurde, ohne die Analysenwerte merkbar zu beeinflussen. Jedenfalls aber deutet die Übereinstimmung der Analysenzahlen auf eine weitgehende Ähnlichkeit des Viscum- und Loranthusharzes.

Der oben erwähnte Harzanteil γ ist gelbbraun gefärbt, in Benzin unlöslich, in Alkohol, Essigester und Eisessig leicht löslich; er bildet eine spröde, zu Pulver zerreibliche Masse, die bei etwa 115° schmilzt. Es sei noch erwähnt, daß die amorphen Harzanteile α , β und γ nicht acetylierbar und gegen schmelzendes Alkali noch bei 180° widerstandsfähig sind und dem Resentypus angehören.

Die Rückstände, die sich bei der Extraktion der verschiedenen, oben beschriebenen Körper ergeben, bestehen hauptsächlich aus Kautschuk neben wenig Cerylalkohol und amorphen Harzkörpern; ihre Menge ist gering.

Die Angaben von Reinsch und J. Fischer, daß ein großer Teil des Harzes ohne tiefgreifende Zersetzung destillierbar sei, boten die Veranlassung, eine Harzpartie, die aus dem α - und β -Körper bestand, der Destillation zu unterziehen.

Die Destillation unter Atmosphärendruck im Kohlensäurestrom ergab in Übereinstimmung mit der Angabe von Reinsch ein dickflüssiges, eigentümlich riechendes Öl von gelber Farbe, das bei 225 bis 227° übergeht; das Destillat gibt mit dem Liebermann'schen Reagens eine dunkelrotbraune Färbung; eine Eisessiglösung mit Brom versetzt liefert eine tief indigoblaue Farbenreaktion; konzentrierte Schwefelsäure gibt mit einer Eisessiglösung der Substanz eine rotbraune Färbung, die bei längerem Stehen in Dunkelrot übergeht; diese Reaktionen deuten auf einen terpenartigen Charakter des Destillates hin.

Die Destillation unter vermindertem Druck (20 mm) im Kohlensäurestrom lieferte ein bei 154° ziemlich konstant siedendes Produkt, das in der Vorlage als ein feines, amorphes Pulver vom Fp. 75° kondensiert wird. Aus Eisessig oder Methylalkohol scheidet sich die Substanz als amorphe, dem Ausgangsmaterial ähnliche Masse ab, doch zeigt die Analyse, daß doch mit dem Stoff eine erhebliche Veränderung vor sich gegangen sein muß.

Analyse:

0.0761 g Substanz gaben $0.0875\text{ g H}_2\text{O}$, 0.2276 g CO_2 , somit $\text{H} = 12.77\%$,
 $\text{C} = 81.59\%$.

0.0871 g Substanz gaben $0.0998\text{ g H}_2\text{O}$, 0.2610 g CO_2 , somit $\text{H} = 12.73\%$,
 $\text{C} = 81.72\%$.

Diese Werte entsprechen der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}$.

Welcher Art diese Veränderung sei, ließ sich vorläufig nicht feststellen, da die Destillation, obwohl keine merkliche Zersetzung (Verkohlung) statthat, infolge des heftigen Stoßens der Flüssigkeit, das trotz aller Vorsichtsmaßregeln sehr häufig auftritt, nur eine geringe Ausbeute lieferte. Jedenfalls entstehen bei der Reaktion

keine Kohlenwasserstoffe, wie Reinsch geglaubt zu haben scheint, als er dem destillierten Stoff den Namen Viscen beilegte.

Durch die vorliegende Untersuchung sind somit in dem in Petroläther löslichen Anteil des Vogelleims folgende Stoffe nachgewiesen worden:

1. ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{30}H_{62}$,
2. Cerylalkohol,
3. Fettsäuren, und zwar Stearin-, Palmitin- und Myristinsäure, wahrscheinlich auch Arachin- und Ölsäure,
4. Kautschuk,
5. zwei amorphe Harzkörper von der Formel $(C_{10}H_{18}O)_n$,
6. ein dritter amorpher Harzkörper,
7. ein krystallisierender Harzalkohol $C_{24}H_{42}O$.

Von diesen Stoffen liegen die Fettsäuren teils als Glyzeride, teils als Ester des Cerylalkohols vor, während die übrigen Substanzen (vielleicht mit Ausnahme des Harzalkohols) als solche im Naturprodukt vorkommen. Die Hauptmenge bilden die amorphen Harzkörper, dann folgen der Menge nach die Fettsäuren, der Kautschuk, der Kohlenwasserstoff und der Cerylalkohol, während der krystallisierte Harzkörper bloß $1\frac{1}{2}$ bis 2% ausmacht.

Das von Zellner seinerzeit in den Beeren beobachtete Visceresinol wurde diesmal nicht aufgefunden.

Den Herren Dr. A. Friedrich und Prof. Dr. Karl Oettinger spreche ich für die Ausführung der Mikroanalysen meinen verbindlichsten Dank aus.

Über Carbamid- und Guanidinderivate der Sulfofettsäuren

IV. Mitteilung

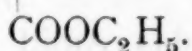
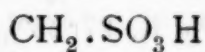
Von

Rudolf Andreasch

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der Technischen Hochschule
in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Dezember 1925)

Sulfoessigsäure-monoäthylester.



In den Estern der Monohalogenfettsäuren läßt sich das Halogen leicht durch den Sulfonsäurerest ersetzen. Der so entstandene Ester der Sulfofettsäure kann durch Ammoniak in das Amid übergeführt werden, wodurch man zu denselben Produkten kommt, die aus den Amiden der Halogenfettsäuren bei Ersatz des Halogens durch den Sulfonsäurerest erhalten werden.¹

Äquivalente Mengen von Äthylchloracetat und neutralem Kaliumsulfid wurden in wässriger Lösung, der zur Erhöhung der Löslichkeit des Esters etwas Alkohol zugesetzt worden war, etwa eine halbe Stunde am Rückflußkühler im Wasserbade erwärmt. Die Lösung wird eingeeengt und das gebildete Kaliumsalz durch fraktionierte Krystallisation von gleichzeitig durch Oxydation des Sulfites entstandenem Kaliumsulfat und dem Chlorkalium getrennt. Feine mikroskopische Nadeln und Platten, die abfiltriert einen atlasglänzenden Krystallfilz darstellen. Leicht löslich in Wasser, auch etwas in siedendem Alkohol, letztere Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei dünnster Plättchen. Schmelzpunkt 183°.

Analyse: Gef.: 19·010% K; 23·19, 23·130% C; 3·43, 3·470% H;

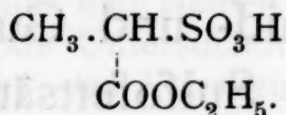
ber. für $\text{C}_4\text{H}_7\text{KO}_5\text{S}$: 18·960% K, 23·280% C, 3·420% H.

Wird eine ziemlich konzentrierte Lösung des Salzes mit Ammoniak versetzt, so krystallisieren nach einiger Zeit große tafelförmige Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren alle Eigenschaften des aus Chloracetamid und Sulfid erhaltenen acetamidsulfo-sauren Kalium zeigten.

Analyse: Gef.: 22·140% K;

ber. für $\text{C}_2\text{H}_4\text{KO}_4\text{NS}$: 22·060% K.

¹ Monatshefte für Chemie, 45, 6 (1924); 46, 27 (1925).

Sulfopropionsäure-monoäthylester.

Zur Darstellung des Kaliumsalzes wurden 20 g α -Brompropionsäureäthylester mit dem aus 12.3 g Ätzkali bereiteten, neutralen Kaliumsulfid in wässrigalkoholischer Lösung am Rückflußkühler gekocht und das Kaliumsalz durch Krystallisation von den gleichzeitig entstandenen Salzen getrennt. Es bildet eine schimmernde Krystallmasse, die unter dem Mikroskope Platten und Wetzsteinformen erkennen läßt. Leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion, wird auch von siedendem Alkohol aufgenommen. Schmelzpunkt 214°.

Analyse: Gef.: 17.20, 17.25% K; 27.11% C; 4.33% H;

ber. für $\text{C}_5\text{H}_9\text{KO}_5\text{S}$: 17.06% K, 27.25% C, 4.12% H.

Zur Umwandlung in das Amid wurde in die alkoholische Lösung des Salzes Ammoniak eingeleitet, worauf sich nach einigen Tagen große Tafeln ausschieden, die nach der entsprechenden Reinigung alle Eigenschaften des früher¹ beschriebenen propioamid- α -sulfosauren Kalium aufwiesen.

Analyse: Gef.: 20.61% K;

ber. für $\text{C}_3\text{H}_6\text{KO}_4\text{NS}$: 20.45% K.

Als ich die Versuche auch auf die Buttersäure ausdehnen wollte stieß ich auf eine Arbeit der Herren J. Backer und J. H. Boer,² worin sie das durch Einwirkung von Ammoniumsulfid auf α -Brombuttersäureäthylester erhaltene Ammoniumsalz des α -Sulfobuttersäureäthylesters, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{SO}_3\text{NH}_4) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, beschreiben. Übrigens hat bereits W. Hemilian³ im Jahre 1875 Ammoniumsulfid auf α -Brombuttersäureäthylester einwirken lassen, den zunächst entstehenden Ester aber nicht isoliert, sondern ihn sofort durch Kochen mit Bleioxyd zur Sulfobuttersäure verseift.

Es sollte auch versucht werden, ob die in den früheren Mitteilungen⁴ beschriebenen Sulfoderivate von Acylharnstoffen, Acylguanidinen und Acylamiden auch durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf die Muttersubstanzen herstellbar wären. Beim Acetamid konnte nach der Einwirkung von Chlorsulfonsäure aus dem Reaktionsprodukte nur Sulfoessigsäure als Barytsalz abgeschieden werden (gef.: 46.64% Ba; ber. für $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_5\text{SBa} + \text{H}_2\text{O}$: 46.81%). Ebenso

¹ Monatshefte für Chemie, 46, 27 (1925).

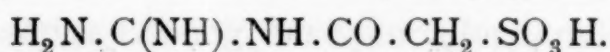
² Rec. trav. chim Pays-Bas, 43, 297 bis 315; Chem. Centralbl. 1924, II, 171.

³ Annalen der Chemie, 176, 9 (1875).

⁴ Monatshefte für Chemie, 43, 485 (1922); 45, 1 (1924); 46, 23 (1925).

resultatlos verliefen die Versuche mit Acetylharnstoff, dagegen führte die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Acetylguanidin zu dem erwarteten Körper.

Iminoallophanylmethansulfosäure (Acetylguanidinsulfosäure).¹



Das als Ausgangsprodukt notwendige Acetylguanidinacetat wurde nach Korndörfer² durch Erhitzen von Guanidincarbonat mit Acetanhydrid dargestellt. Das durch Fällung mit Pikrinsäure erhaltene und durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigte Pikrat bildet ein hellgelbes, krystallinisches Pulver, das im Mikroskope kleine Sternchen erkennen läßt. Schmilzt unter Zersetzung bei ungefähr 300°.

Analyse: Gef.: 25·500/0 N;

ber. für $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$: 25·460/0 N.

10 g gut getrocknetes Acetylguanidinacetat wurden mit etwas mehr als der theoretischen Menge (10 g statt 7·2) frisch destillierter Chlorsulfonsäure im Kölbchen mit Steigrohr erhitzt. Schon bei einer Temperatur von 100° des Paraffinbades tritt lebhafte Entwicklung von Chlorwasserstoff ein, nach einstündigem Erhitzen, wobei zuletzt die Temperatur auf 160° gesteigert wurde, war die Einwirkung beendet. Auf Zusatz von Wasser zum Reaktionsprodukt verwandelt sich dieses in einen Krystallbrei, der durch mehrfaches Umkrystallisieren unter Zuhilfenahme von Tierkohle in Gestalt eines schwach gelblichweißen, kreidigen, abfärbenden Pulvers erhalten wird. Mit Vorliebe scheidet sich der Körper beim Einengen verdünnter Lösungen in Gestalt von Krusten an den Wandungen der Schale und an der Oberfläche aus. Immerhin wies die Substanz, die die Zusammensetzung der Iminoallophanylmethansulfosäure hatte, einige Verschiedenheiten auf, die mich anfangs an eine zweite Modifikation der Iminoallophanylmethansulfosäure denken ließen, was um so wahrscheinlicher war, als von F. Emich zwei verschiedene Guanidinpikrate³ und in jüngster Zeit von Tenneyl L. Davis, Avery,

¹ Die bisher gebrauchten Namen: Carbamidsulfoessigsäure, Guanidosulfoessigsäure usw. sind nicht ganz richtig. Für die erstere Säure ist bereits die Bezeichnung Allophanylmethansulfosäure von Kučera (Monatshefte für Chemie, 25, 145, 1914) gebraucht worden. Weniger gut gewählt scheint mir der Name Sulfoessigsäure-ureid, der in der 4. Aufl. von Beisteins Handbuch, 4. Bd., p. 22, für diese Säure gebraucht wird, zu sein, da er nicht eindeutig ist. Für die Guanidinderivate könnte man einen ähnlichen Namen bilden, wenn man die von v. Nencki (Journ. für prakt. Chemie 2. F., 17, 237, 1878) in Form des Äthylesters dargestellte Guanidinmonocarbonsäure $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{COOH}$ als Iminoallophanensäure bezeichnete. Es würde dann dem bisher als Guanidosulfoessigsäure bezeichneten Körper der Name Iminoallophanylmethansulfosäure zukommen.

² Archiv für Pharmacie, 241, 467. (1903).

³ Monatshefte für Chemie, 12, 24 (1891); vgl. a. v. Cordier, ibid., 27, 700 (1906).

A. Ashdown und Henry B. Couch¹ zwei Nitroguanidine beobachtet wurden.

Analysen: Gef.: 20·01, 19·78% C; 4·01, 4·00% H; 17·89% S²; 23·21% N;
ber. für $C_3H_7O_4N_3S$: 19·88% C, 3·89% H, 17·70% S, 23·20% N.

Um Anhaltspunkte für eine etwaige Strukturverschiedenheit zu gewinnen, wurden beide Körper der Hydrolyse mit Barythydrat unterworfen. 2 g der aus Chloracetylguanidin dargestellten Verbindung wurden mit etwas mehr als der theoretischen Menge Barythydrat in wässriger Lösung durch 2 Minuten gekocht, wobei keine merkbare Ammoniakentwicklung auftrat. Nach Fällung des überschüssigen Barytes durch Kohlensäure wurde eingeeengt und das auskrystallisierende Barytsalz durch Umkrystallisieren gereinigt. Es erwies sich nach Eigenschaften und Analyse als sulfoessigsäures Baryum.

Analyse: Gef.: 6·20% H_2O ; 46·79% Ba;
ber. für $C_2H_2BaSO_5 + H_2O$: 6·14% H_2O ; 46·81% Ba.

Aus der Mutterlauge wurde das gleichzeitig entstandene Guanidin nach F. Emich (l. c.) als Pikrat abgeschieden und durch seine charakteristische Krystallform und die Analyse erkannt.

Analyse: Gef.: 29·26% N;
ber. für $CH_5N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$: 29·17% N.

Es zerfällt also, wie zu erwarten war, die Iminoallophanylmethansulfosäure durch Barythydrat unter Wasseraufnahme in Guanidin und Sulfoessigsäure. Der zweite Körper wurde in ganz gleicher Weise behandelt und ergab folgende Werte:

Analyse: Gef.: 46·63% Ba; 29·23% N;
ber. 46·81% Ba; 29·17% N.

Es verhalten sich also beide Verbindungen bei der Hydrolyse in gleicher Weise.

Wird bei der Darstellung der Iminoallophanylmethansulfosäure statt des Acetylguanidinacetats das Acetylguanidinchlorhydrat, das man nach Korndörfer durch Erhitzen von Guanidinchlorhydrat und Acetylchlorid im Rohr auf 105° erhält, verwendet, so resultiert eine viel reinere Iminoallophanylmethansulfosäure, die schon nach einmaligem Umkrystallisieren alle Eigenschaften der aus Chloracetylguanidin und Sulfit erhaltenen Verbindung zeigt, so daß an der Identität beider Verbindungen nicht zu zweifeln ist.

¹ Journ. Amer. Chem. Soc., 47, 1063; Chem. Centralbl. 1925, II, 165.

² Diese und alle folgenden Schwefelbestimmungen sind nach der Methode von Piria-Schiff ausgeführt worden.

Analyse: Gef.: 20·000% C, 4·070% H, 23·100% N;
ber. 19·880% C, 3·890% H, 23·200% N.

Eine Löslichkeitsbestimmung ergab: Es lösen 100 Teile Wasser von 20° 0·069 Teile Substanz und von 100° 0·93 Teile. Oder 1 Teil Substanz braucht 1452 Teile Wasser von 20° und 107 Teile von 100° zur Lösung.

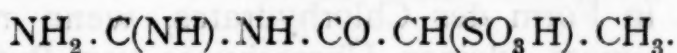
Da die wässrige Lösung der Iminoallophanylmethansulfosäure neutral reagiert, ist die Bildung eines »Innensalzes« anzunehmen.

Sulfoessigsäures Guanidin.

Da ich anfangs bei dem Körper der ersten Darstellungsform auch an das Vorliegen von sulfoessigsäurem Guanidin denken mußte, was freilich in der Analyse zum Ausdruck gekommen wäre, so wurde dieses Salz aus freier Sulfoessigsäure und kohlen-säurem Guanidin dargestellt, am besten so, daß man die Lösung eindampfte und durch wiederholtes Auskochen mit Weingeist den Rückstand in Lösung brachte. Beim Erkalten krystallisierten feine spröde Nadeln aus, die in Wasser ungemein löslich, aber nicht zerfließlich waren. Schmelzpunkt 192°.

Analyse: Gef.: 32·600% N;
ber. für $(\text{CH}_5\text{N}_3)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_5\text{S}$: 32·550% N.

Iminoallophanyl-äthan- α -sulfosäure (Propionylguanidin- α -sulfosäure).¹



Die Darstellung des Propionylguanidins erfolgte nach Korn-dörfer,² mit dem Unterschiede, daß nur die gleiche Menge von Propionylchlorid anstatt, wie Korndörfer vorschreibt, die doppelte Menge vom Guanidinchlorhydrat genommen wurde. Zur weiteren Charakterisierung des Körpers wurde das Pikrat dargestellt; es bildete orangegelbe, zentimeterlange, an den Enden schief abgeschnittene Nadeln, Schmelzpunkt 227°, löslich in heißem Wasser und kochen-dem Alkohol.

Analyse: Gef.: 24·650% N;
ber. für $\text{C}_4\text{H}_9\text{ON}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$: 24·420% N.

Das Propionylguanidinchlorhydrat wurde in gleicher Weise, wie beim Acetylguanidin beschrieben, mit Chlorsulfonsäure behandelt. Das unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisierte Einwirkungsprodukt hatte genau dieselben Eigenschaften wie die aus Brompropionylguanidin und Sulfit erhaltene Iminoallophanyläthansulfosäure.³ Sinterung bei 280°, vollständiges Schmelzen bei 315°.

¹ S. die Fußnote p. 3.

² l. c.

³ Monatshefte für Chemie, 46, 23 (1925).

Analyse: Gef.: 24·59% C, 4·76% H, 21·65% N, 16·61% S;
 ber. für $C_4H_9O_4N_3S$: 24·60% C, 4·65% H, 21·53% N, 16·43% S.

Die Bildung der Verbindung erfolgt nach der Gleichung:
 $NH_2 \cdot C(NH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3 \cdot HCl + Cl \cdot SO_3H = 2 HCl + NH_2 \cdot C(NH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_3$.

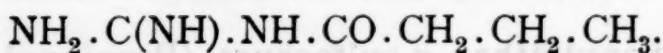
Die Spaltung der Substanz wurde mit Barytwasser vorgenommen und dabei wie im vorigen Falle verfahren. Das erhaltene Baryumsalz hatte die Zusammensetzung eines α -propionsulfosauren Baryums mit 2 Mol Krystallwasser.

Analyse: Gef.: 10·99% H_2O , 42·31% Ba;
 ber. für $C_3H_4BaO_5S + 2 H_2O$: 11·06% H_2O , 42·31% Ba.

In den Mutterlaugen ließ sich Guanidin als Pikrat nachweisen.

Analyse: Gef.: 29·23% N;
 ber. für $CH_5N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$: 29·17% N.

Butyrylguanidin.



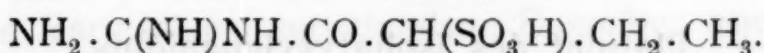
Dieser Körper ist bisher noch nicht dargestellt worden. Man erhält ihn leicht in Form des Chlorhydrates, wenn man Guanidinchlorhydrat mit einem kleinen Überschuße von Butyrylchlorid im Rohr auf 105° erhitzt. Um den Druck nicht zu hoch werden zu lassen, ist es gut, nach etwa einstündigem Erhitzen die Röhre aufzublasen und von neuem zuzuschmelzen. Der Inhalt stellte eine von kugeligen Krystallaggregaten durchsetzte Masse dar, die aus siedendem Alkohol umkrystalliert wurde. Es bildet dann einen aus feinsten Nadeln bestehenden Krystallfilz, der in Wasser, Alkohol und Aceton sehr leicht löslich ist, von Äther nur wenig aufgenommen wird.

Analyse: Gef.: 36·17% C, 7·40% H, 25·50% N, 21·95% HCl;
 ber. für $C_5H_{11}ON_3 \cdot HCl$: 36·25% C, 7·30% H, 25·38% N, 22·02% HCl.

Butyrylguanidinpikrat.

Das Pikrat stellt eine lockere Krystallmasse dar, die unter dem Mikroskope gezähnte Nadeln erkennen läßt. Leicht löslich in heißem Alkohol und Wasser, wenig in Äther, sintert bei 200° und schmilzt unter Zersetzung bei etwa 225°.

Analyse: Gef.: 36·91% C, 3·92% H, 23·58% N;
 ber. für $C_5H_{11}ON_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$: 36·86% C, 3·94% H, 23·47% N.

Iminoallophan-yl-propan- α -sulfosäure (Butyrylguanidin- α -sulfosäure).

Bei der Einwirkung der Chlorsulfonsäure auf das Butyrylguanidinchlorhydrat wurde wie in den früheren Fällen verfahren. Die neue Substanz bildete kleine dicke Nadeln, die häufig zu Sternchen vereinigt sind. Sinterung bei 290° , Schmelzung bei etwa 314° .

Analyse: 28.50% C, 5.30% H, 19.96% N;

ber. für $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3\text{S}$: 28.69% C, 5.30% H, 20.04% N.

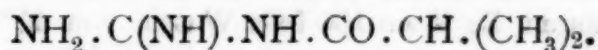
Die Substanz stimmte in ihren Eigenschaften vollständig mit dem aus Brombutyrylguanidin und Sulfit erhaltenem Körper überein.

Die Barytspaltung erfolgte wie bei den früher beschriebenen Körpern, nur mußte hier zur vollständigen Zersetzung etwa eine halbe Stunde gekocht werden. Aus der vom überschüssigen Baryt befreiten Flüssigkeit krystallisierte bei genügender Konzentration ein Barytsalz in dünnen Blättchen aus, das nach der Analyse α -sulfobuttersaures Baryum war.¹

Analyse: Gef.: 10.47% H_2O , 40.36% Ba;

ber. für $\text{C}_4\text{H}_6\text{BaO}_5\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$: 10.61% H_2O , 40.46% Ba.

In den Mutterlaugen des Barytsalzes konnte Guanidin durch Pikrinsäure nicht nachgewiesen werden, offenbar ist dasselbe durch das längere Kochen in Kohlensäure und Ammoniak zersetzt worden.

Isobutyrylguanidin.

Diese bisher ebenfalls noch nicht bekannte Verbindung wird durch Erhitzen von Guanidinchlorhydrat mit Isobutyrylchlorid im Rohr auf 105 bis 110° gebildet. Durch Aufstreichen der Krystallmasse auf Tonteller, Behandlung mit Tierkohle und Umkrystallisieren wird es in Form des Chlorhydrates als in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln oder Plättchen erhalten. Die Substanz enthält 1 Mol Krystallwasser, das bereits im Exsiccator teilweise entweicht.

Analyse: Gef.: 9.86% H_2O , 22.04% HCl;

ber. für $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ON}_3 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$: 9.81% H_2O , 22.02% HCl.

Schmelzpunkt der entwässerten Substanz 122 bis 123° .

Isobutyrylguanidinpikrat.

Dasselbe bildet ein hochgelbes, schimmerndes Pulver, aus feinsten Nadeln bestehend. Leicht löslich in heißem Wasser, weniger in Alkohol. Schmilzt unter Zersetzung über 300° .

¹ Hemilian, Annalen der Chemie. 176, 3 (1875).

Analyse: Gef.: 23·500% N;
ber. für $C_5H_{11}ON_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$: 23·460% N.

Platinat des Isobutyrylguanidins.

Eine Lösung des Chlorhydrates wird mit einem Überschuß von Platinchlorwasserstoffsäure bei niedriger Temperatur eingeeengt, wobei dicke orangegelbe Plättchen oder körnige Krystalle erhalten werden. Schmelzpunkt unscharf bei 203° unter Gasentwicklung.

Analyse: Gef.: 29·430% Pt;
ber. für $(C_5H_{12}ON_3Cl)_2PtCl_4$: 29·210% Pt.

β -(Iminoallophan-yl-propan)- α -sulfosäure (Isobutyrylguanidin-sulfosäure).



Durch Erhitzen von Isobutyrylguanidinchlorhydrat mit Chlorsulfonsäure auf 160° und Umkrystallisieren des Einwirkungsproduktes wird dasselbe in Gestalt feiner Nadeln oder Schüppchen vom Schmelzpunkte 325° erhalten.¹ Bezüglich der Schmelzpunkte dieser Körper muß erwähnt werden, daß sie nicht besonders charakteristisch sind, da sie ja eigentlich die Schmelzpunkte der Zersetzungsprodukte darstellen und je nach Art der Erhitzung etwas differieren.

Analyse: Gef.: 28·590% C, 5·410% H, 15·420% S, 20·110% N;
ber. für $C_5H_{11}O_4N_3S$: 28·690% C, 5·300% H, 15·320% S, 20·040% N.

Die Substanz ist viel leichter löslich als die bisher beschriebenen Guanidin-derivate der Sulfofettsäuren. Es lösen 100 Teile Wasser von 20° 1·34 Teile Substanz und von 100° 10·08 Teile oder es löst sich ein Teil Substanz bei 20° in 75 Teilen Wasser oder in 9·92 Teilen bei 100°.

Die Spaltung mit Barythydrat wurde in üblicher Weise durchgeführt, nur muß auch hier etwas länger gekocht werden, wenn dieselbe vollständig sein soll. Dabei tritt starke Ammoniakentwicklung auf. Es wurde ein in derben Nadeln krystallisierendes Barytsalz erhalten, dessen Analyse zur Formel eines sulfoisobuttersauren Baryums $C_4H_6BaO_5S + 3H_2O$ stimmte.

Analyse: Gef.: 15·110% H_2O , 38·420% Ba;
ber. 15·120% H_2O , 38·420% Ba.

Ein Baryumsalz der Sulfoisobuttersäure habe ich zuerst durch Oxydation des Iminocarbaminthio-isobuttersäureanhydrids oder des Dimethylhydantoins² erhalten, ebenso durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Isobuttersäure, und zwar mit 4 Mol Krystallwasser.

¹ In der Abhandlung über die Iminoallophan-yl-propansulfosäure (Monatshefte für Chemie, 46, 27) ist versehentlich der falsche Schmelzpunkt 168° angegeben.

² Monatshefte für Chemie, 8, 411 bis 413 (1887).

Später hat dann van Charante¹ die Sulfoisobuttersäure eingehend untersucht, dabei aber nur ein Barytsalz mit 3 Mol Wasser erhalten können. Ich habe von den früheren Untersuchungen her noch einige Gramme des Barytsalzes vorgefunden. Dasselbe wurde nochmals umkrystallisiert und dabei in äußerst feinen caffèinartigen Nadeln erhalten, die radial angeordnet waren und in Rosetten von etwa 3 *cm* Durchmesser den Boden der Schale bedeckten. Die abgesaugte und an der Luft getrocknete Substanz ergab folgende Resultate.

Analyse: Gef.: 18·87% H_2O , 36·41% Ba;

ber. für $\text{C}_4\text{H}_6\text{BaO}_5\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$: 19·19% H_2O , 36·58% Ba.

Es hatte also das Salz die vor Jahren mitgeteilte Zusammensetzung. Als aber der Körper nochmals umkrystallisiert wurde, bildete er dicke Nadeln von etwa 6 *mm* Länge und enthielt nur mehr 3 Mol Wasser.

Analyse: Gef.: 15·12% H_2O , 38·40% Ba;

ber. für $\text{C}_4\text{H}_6\text{BaO}_5\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$: 15·12% H_2O , 38·42% Ba.

Leider gelang es mir nicht, dieses letztere Salz wieder in das so charakteristisch krystallisierende erstere Salz mit 4 Mol Krystallwasser zurückzuverwandeln. Jedenfalls ist aber das Vorhandensein von zwei Baryumsalzen der Isosulfobuttersäure festgestellt.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden mit einer Unterstützung der Akademie der Wissenschaften aus der Erbschaft Czermak durchgeführt.

¹ Rec. d. Trav. chim. d. Pays-bas, 24, 71 (1903).

Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metalllegierungen

XVI. Mitteilung. Die Elektrolyse von Legierungen des Silbers mit Sn, Sb, Bi und Pb

Von

Robert Kremann und Kurt Bayer

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 17 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Oktober 1925)

Die Versuchsanordnung war die gleiche, wie sie bei allen übrigen höher schmelzenden Legierungen angewandt und zuerst in der VI. Mitteilung beschrieben wurde. Die zuerst homogen in einem Elektroofen eingeschmolzenen Legierungen wurden in die in einem horizontalen Elektroofen genügend hoch erhitzten Schamottekapillaren lunkerfrei eingegossen, nach Einführung der Stromzuleitungen aus Eisen in die Kapillarenköpfe jeweils zirka sechs Stunden mit verschiedenen Stromdichten elektrolysiert und sodann unter Stromdurchgang langsam erkalten gelassen. Der erkaltete Legierungsfaden wurde nun stückweise durch Bestimmung des Silbergehaltes nach der bekannten Methode von Volhard (Journ. f. prakt. Chemie 1874, 217; Treadwell, Bd. II, 610) analysiert. Es wurde ungefähr je 1 g der Legierung in HNO_3 gelöst, aufgeköcht und nach Versetzen mit einer Lösung von Eisenammoniumalaun mit einer 1/10 normalen Rhodammoniumlösung bis zur bleibenden Rotfärbung titriert.

Wir lassen nun in bekannter Weise die gelungenen Versuchsergebnisse in tabellarischer Form und ihre graphische Wiedergabe, die die schrittweise Änderung der Zusammensetzung der geschmolzenen Legierung von dem einen gegen das andere Elektrodenende zum Ausdruck bringt, folgen.

Es sei bemerkt, daß die Versuche mit den Legierungen des Silbers mit Zn und Cd

sich als technisch undurchführbar erwiesen, da das Einschmelzen derselben unter einer Schutzdecke untunlich wäre und sonst eine störende Oxydation unvermeidlich war.

Die durchgeführten Versuche mit einer etwa 25 Atomprozent Ag enthaltenden

Silber-Zinnlegierung

sind in den Tabellen I bis III wiedergegeben und in den Fig. 1 bis 3 graphisch dargestellt.

Man sieht im besondern aus der graphischen Darstellung der Abhängigkeit der Elektrolyseneffekte von der Stromdichte in Fig. 4,

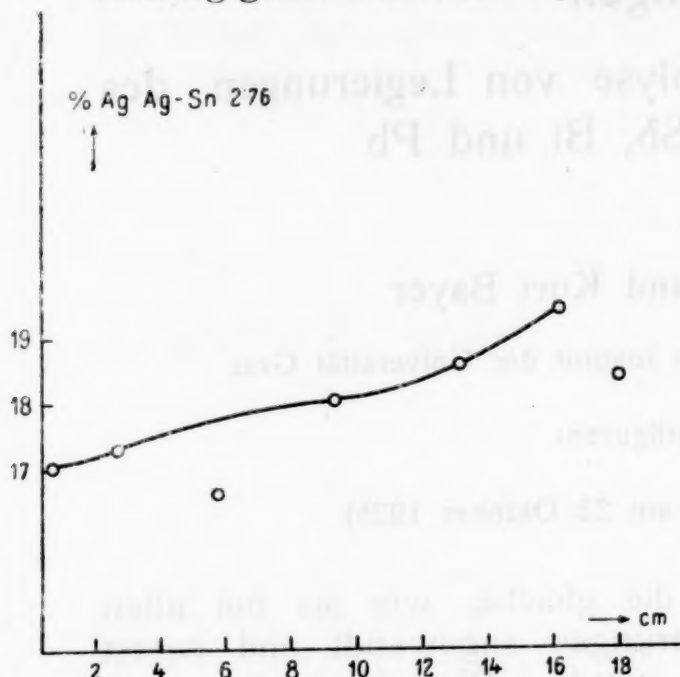


Fig. 1.1

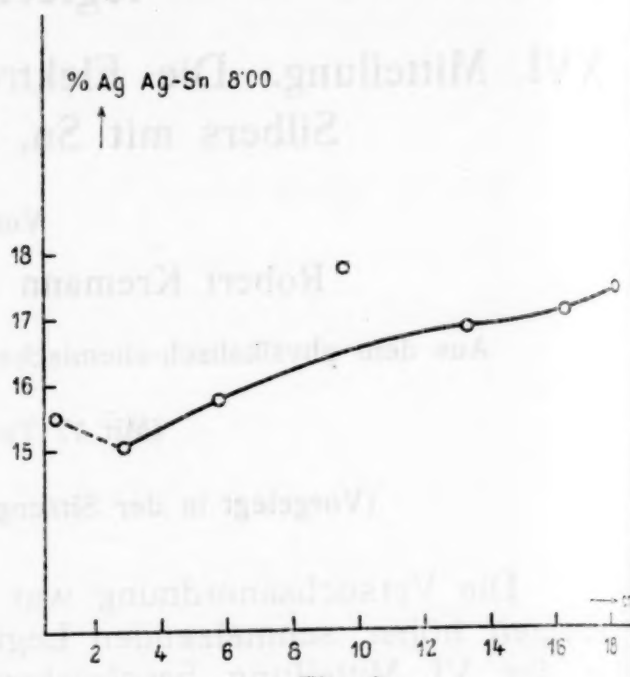


Fig. 2.

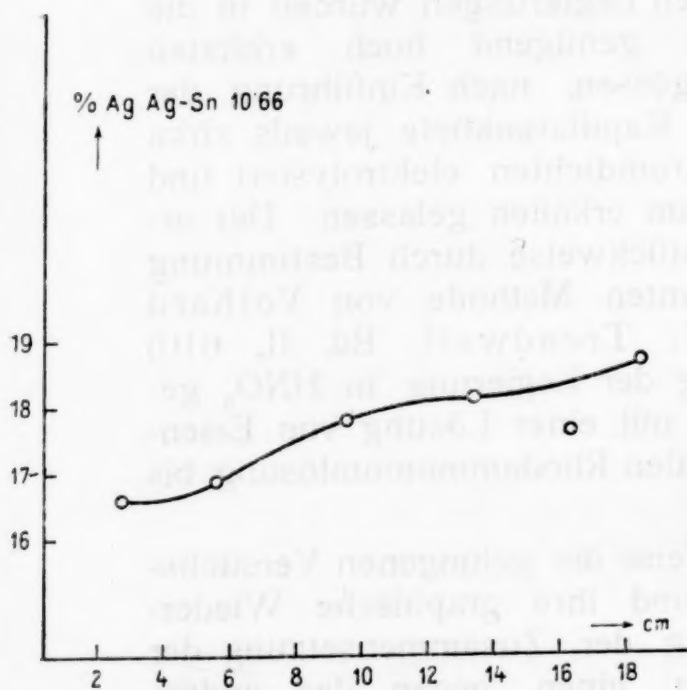


Fig. 3.

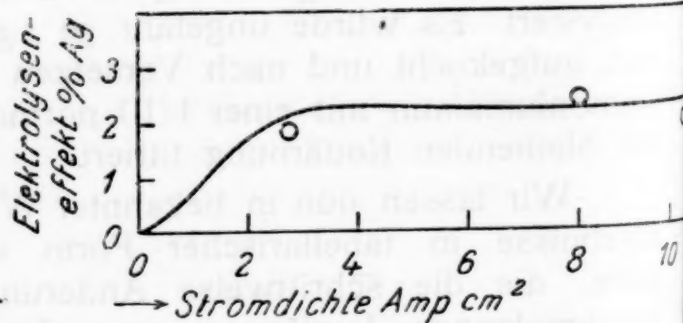


Fig. 4.

daß unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen nur ganz geringe Elektrolyseneffekte eintreten, und zwar in dem Sinne, daß Ag zur Kathode, Sn zur Anode sich verschiebt und zwar werden diese Effekte scheinbar schon bei Stromdichten von zirka 3 Amp./qmm bereits erreicht und steigen bei Stromdichten bis über 10 Amp./qmm nicht weiter an.

¹ Die Zahlen neben den Symbolen der verwendeten Legierung bedeuten hier, wie im folgenden, die Stromdichte.

Ag-Sn. 25 Atomprozent Ag.

Tabelle I.

Stromstärke 4·15 Amp., Stromdichte 2·76 Amp./qmm.

Teilstück.....	1	2	3	4	5	6	7
cm	1·5	2·5	3·5	3·8	3·5	2·5	1·5
E ¹	0·2935	0·5795	0·7182	0·7013	0·6511	0·3853	0·2506
cm ²							
NH ₄ CNS	5·27	10·56	12·57	13·3	12·7	7·87	4·84
F ²			0·88094				
Ag-Prozent	17·09	17·30	16·63	18·02	18·54	19·39	18·36

Effekt 2·090/0.

Dauer der Elektrolyse sechs Stunden.

Tabelle II.

Stromstärke 12 Amp., Stromdichte 8 Amp./qmm.

Teilstück.....	1	2	3	4	5	6	7
cm	1·5	2·5	3·5	4·0	3·5	2·5	1·5
E	0·1660	0·3520	0·5544	0·4348	0·4777	0·3420	0·2334
cm ³							
NH ₄ CNS	2·71	5·59	9·2	8·13	8·45	6·11	4·29
F			0·88094				
Ag-Prozent	15·51	15·09	15·77	17·77	16·81	17·07	17·46

Effekt 2·370/0.

Dauer der Elektrolyse sechs Stunden.

Tabelle III.

Stromstärke 16 Amp., Stromdichte 10·66 Amp./qmm.

Teilstück.....	1	2	3	4	5	6	7
cm	1·5	2·5	3·5	4·0	3·5	2·5	1·5
E	0·1718	0·6611	0·9330	0·7143	0·5678	0·3181	0·2095
cm ³							
NH ₄ CNS	3·9	11·55	16·52	13·38	10·81	5·89	4·09
F			0·88094				
Ag-Prozent.....	(21·67)	16·60	16·83	17·80	18·09	17·60	18·55

Effekt 1·950/0.

Dauer der Elektrolyse sechs Stunden.

¹ E bedeutet hier, wie im folgenden Einwage in Gramm.² F bedeutet hier, wie im folgenden den Faktor der Rhodanammonlösung.

Ganz ein ähnliches Bild zeigen die Versuche mit den
Wismut-Silberlegierungen.

Die einschlägigen Versuche mit einer zirka Fünfzig Atom-
prozent Ag enthaltenen Silber-Wismutlegierung sind in den

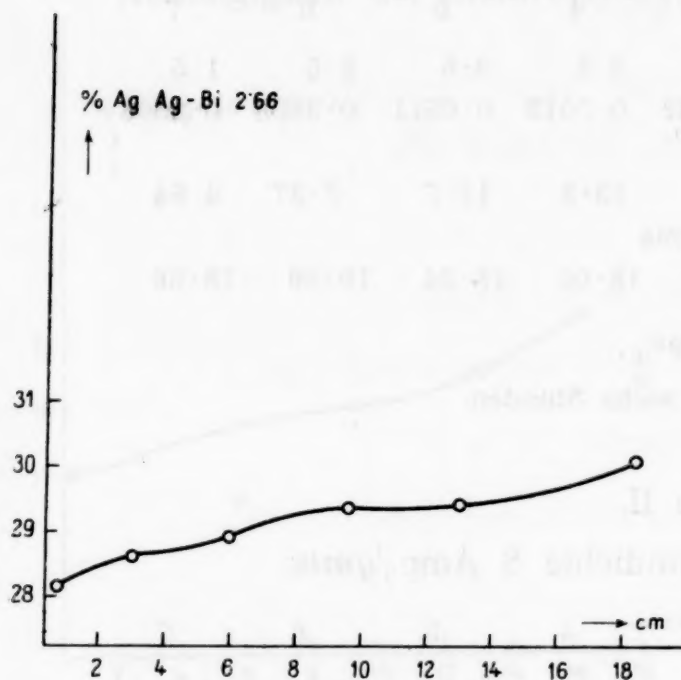


Fig. 5.

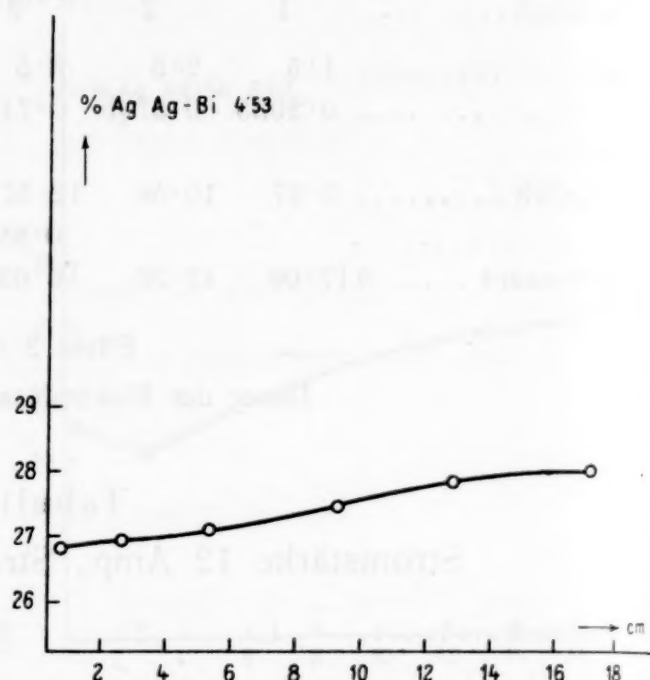


Fig. 6.

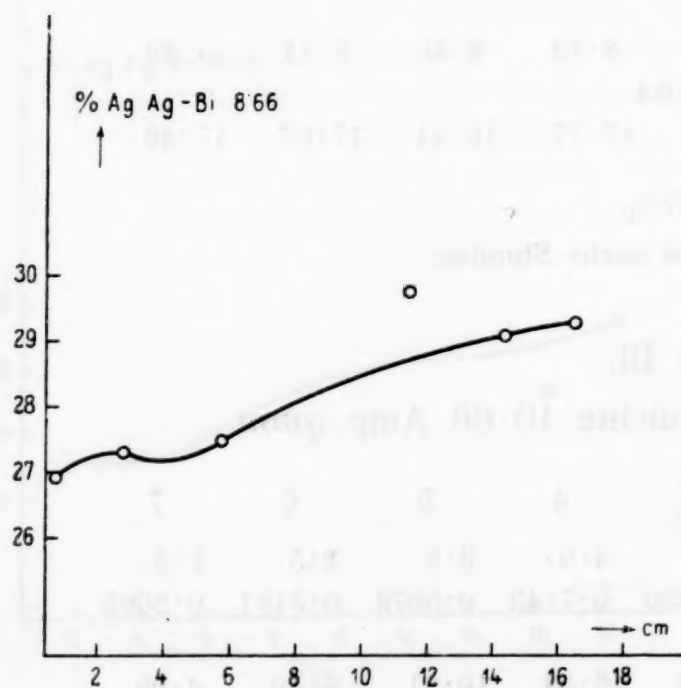


Fig. 7.

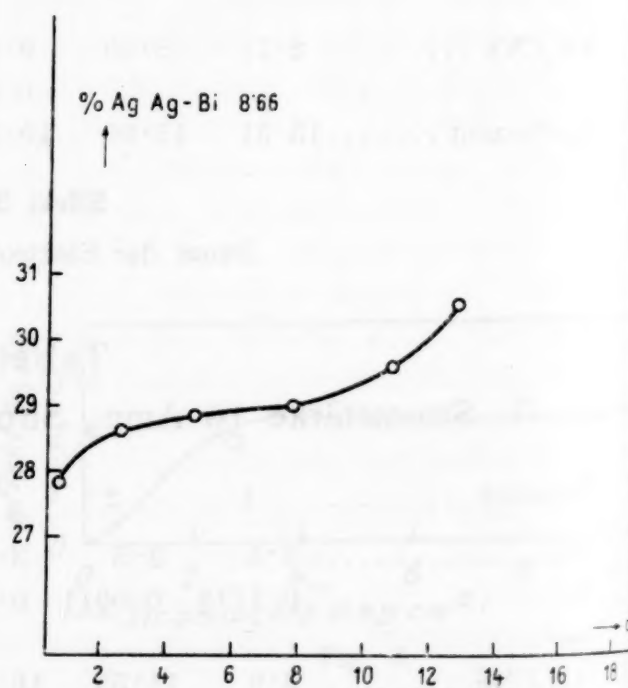


Fig. 8.

Tabellen IV bis VII wiedergegeben und in den Fig. 5 bis 8 graphisch dargestellt. Auch hier sind die Elektrolyseneffekte — in dem Sinne, daß Ag zur Kathode, Bi zur Anode sich verschiebt — nur sehr klein, von der Größenordnung der Fehlergrenze. Sie bewegen sich wie Fig. 9, die die Abhängigkeit der

Elektrolyseneffekte von der Stromdichte darstellt, innerhalb von 2·2 bis 2·7⁰/₀, und zwar scheint bei einer Stromdichte von

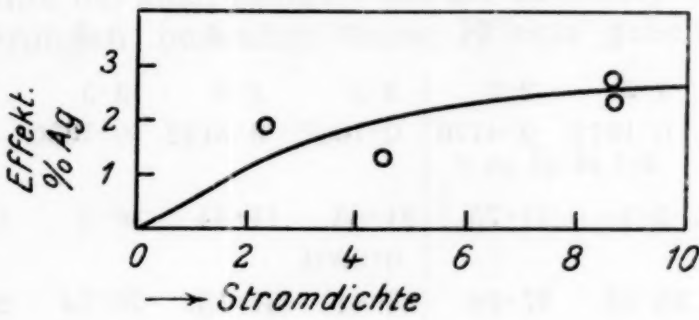


Fig. 9.

8·7 Amp. der maximale Elektrolyseneffekt unter den gegebenen Versuchsbedingungen bereits erreicht zu sein.

Ag-Bi. 50 Atomprozent Ag.

Tabelle IV.

Stromstärke 4 Amp., Stromdichte 2·66 Amp./qmm.

Teilstück.....	1	2	3	4	5	6	7
cm	1·5	3·0	3·0	4·0	3·0	3·0	1·5
E	0·8260	0·4112	0·5207	0·9433	0·6415	0·7126	0·3363
cm ³							
NH ₄ CNS	23·94	12·12	15·49	28·65	19·41	21·87	10·4
F			0·9004				
Ag-Prozent	28·15	28·63	28·90	29·4	29·4	29·8	30·04

Effekt 1·89⁰/₀.

Dauer der Elektrolyse sechs Stunden.

Tabelle V.

Stromstärke 6·8 Amp., Stromdichte 4·53 Amp./qmm.

Teilstück.....	1	2	3	4	5	6	7
cm	1·5	2·0	3·5	4·5	2·7	2·1	1·7
E	0·2973	0·4203	0·5543	0·7884	0·4880	0·2707	0·2318
cm ³							
NH ₄ CNS	8·21	11·77	15·46	22·3	13·99	7·71	6·68
F			0·9004				
Ag-Prozent	26·82	26·98	27·09	27·46	27·84	36·5	28·00

Effekt 1·18⁰/₀.

Dauer der Elektrolyse sechs Stunden.

Tabelle VI.

Stromstärke 13 Amp., Stromdichte 8·66 Amp./qmm.

Teilstück.....	1	2	3	4	5	6	7
cm	1·5	2·5	3·5	2·0	3·5	2·5	1·5
E	0·1912	0·4176	0·7647	0·3122	0·5390	0·5080	0·3553
cm ³							
NH ₄ CNS	5·3	11·75	21·63	11·94	16·5	15·2	10·7
F			0·9004				
Ag-Prozent	26·95	27·28	27·41	(37·15)	29·74	29·06	29·25

Effekt 2·30%.

Dauer der Elektrolyse sechs Stunden.

Tabelle VII.

Stromstärke 13 Amp., Stromdichte 8·66 Amp./qmm.

Teilstück	1	2	3	4	5	6
cm	1·5	2·0	2·5	3·5	2·5	1·5
E	0·2618	0·4212	0·4428	0·5915	0·5249	0·2463
cm ³						
NH ₄ CNS	7·5	12·41	13·13	17·6	16·0	7·74
F			0·9004			
Ag-Prozent	27·83	28·63	28·81	29·0	29·6	30·52

Effekt 2·69%.

Dauer der Elektrolyse sechs Stunden.

Versuche mit höheren Stromdichten, so z. B. über 10 Amp./qmm mißlingen, indem die bei den übrigen Versuchen eingehaltene Elektrolysedauer nicht zu erreichen war.

Ebenso gaben die

Silber-Antimonlegierungen,

von denen eine 50 Atomprozent enthaltende Legierung bei verschiedenen Stromdichten der Elektrolyse unterworfen wurde, wie die in den Tabellen VIII bis X niedergelegten und in den Fig. 10 bis 12 graphisch dargestellten Versuchsergebnisse, im besonderen die graphische Darstellung der Abhängigkeit der Effekte von der Stromdichte in Fig. 13 es zeigen, nur Effekte, die wohl mit der Stromdichte ansteigen, aber 2% kaum übersteigen, also der Größenordnung der Fehlergrenze sind. Immerhin geht aus den Versuchen hervor, daß Ag zur Kathode, Sb zur Anode sich verschiebt.

Mehrere Versuche mit höheren Stromstärken mißlingen.

Gerade im Hinblick auf die Tatsache, daß Bi und Sb als eine Komponente bei allen übrigen auf die Elektrolyseneffekte untersuchten Legierungen besonders hohe Effekte geben, war es auf-

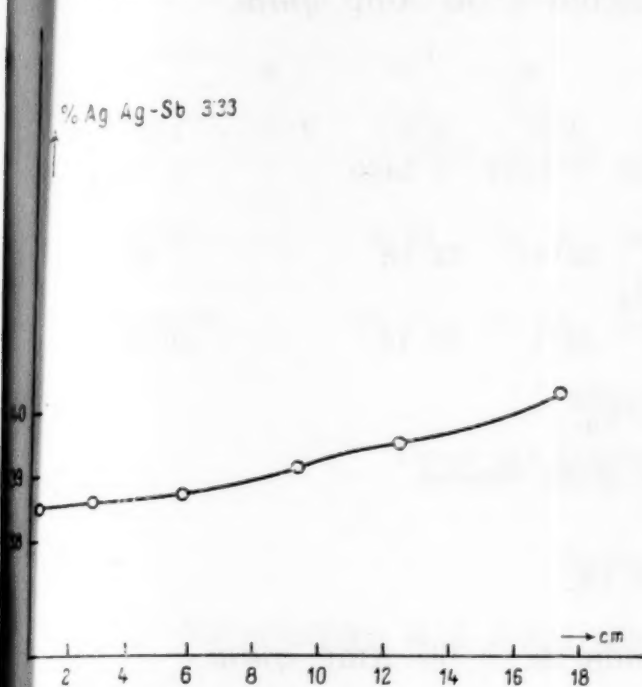


Fig. 10.

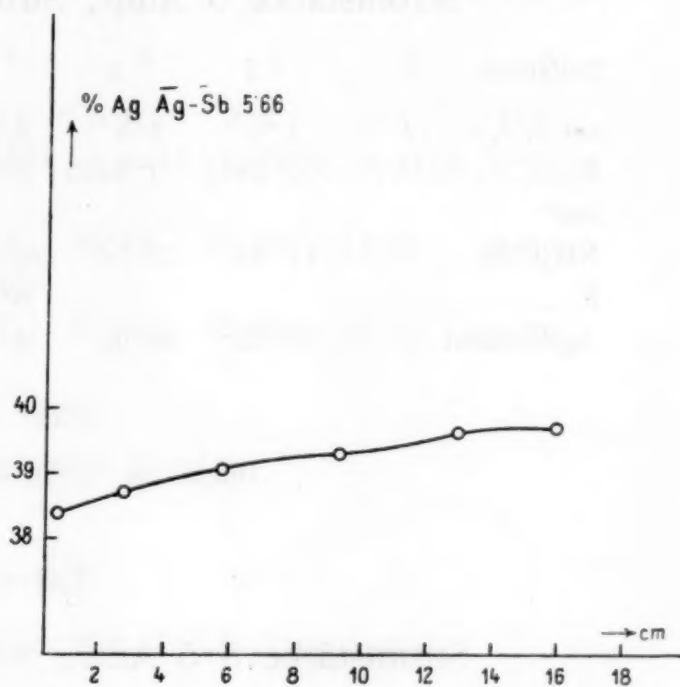


Fig. 11.

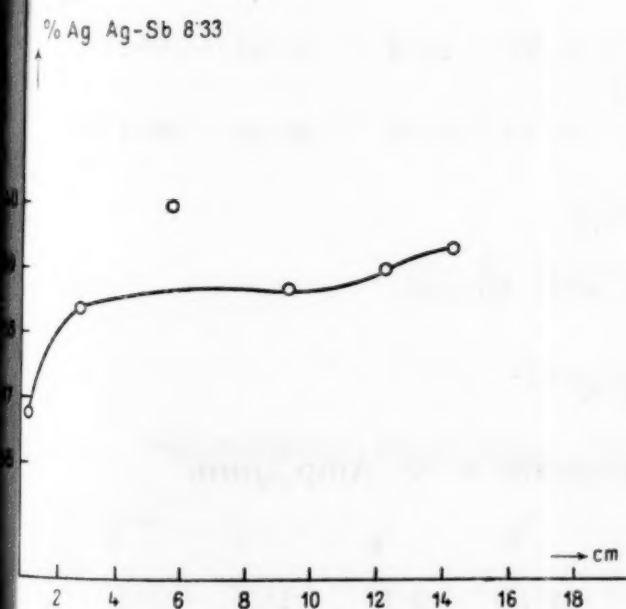


Fig. 12.

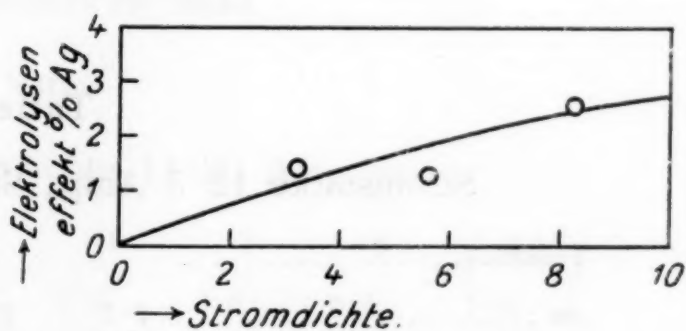


Fig. 13.

fällig, daß in der Legierung mit Ag auch bei Bi und Sb die Effekte gleichfalls so niedrig waren wie z. B. bei Zinn. Wenn auch unter allen Vorsichtsmaßregeln sorgfältig und gleichartig mit den früheren Bearbeitern gearbeitet wurde, kam uns der Gedanke, daß vielleicht unsere Versuchsmethodik an den geringen Effekten schuld sein könnte.

Ag-Sb.

50 Atomprozent Ag.

Tabelle VIII.

Stromstärke 5 Amp., Stromdichte 3.33 Amp./qmm.

Teilstück.....	1	2	3	4	5	6	7
cm	1.5	2.5	3.5	3.5	2.8	2.5	1.5
E	0.2851	0.3455	0.5238	0.5572	0.5460		0.1885
cm ³							
NH ₄ CNS	11.31	13.74	20.89	22.48	22.18		7.81
F			0.9004				
Ag-Prozent	38.53	38.63	38.74	39.1	39.46		40.24

Effekt 1.410/0.

Dauer der Elektrolyse sechs Stunden.

Tabelle IX.

Stromstärke 8.5 Amp., Stromdichte 5.66 Amp./qmm.

Teilstück.....	1	2	3	4	5	6	7
cm	1.5	2.5	3.5	3.7	3.5	2.5	1.5
E	0.4459	0.6714	0.7075	0.6994	0.6405	0.4576	0.2564
cm ³							
NH ₄ CNS	17.6	26.72	28.45	28.25	26.4	18.66	10.4
F			0.9004				
Ag-Prozent	38.34	38.66	39.06	39.24	39.58	39.61	39.4

Effekt 1.270/0.

Dauer der Elektrolyse sechs Stunden.

Tabelle X.

Stromstärke 12.5 Amp., Stromdichte 8.33 Amp./qmm.

Teilstück.....	1	2	3	4	5	6
cm	1.5	2.5	3.5	3.5	2.5	1.5
E	0.4342	1.1420	1.1904	0.5415	0.3387	0.1880
cm ³						
NH ₄ CNS	16.45	45.1	48.9	21.52	13.59	7.6
F			0.9004			
Ag-Prozent	36.80	38.36	39.91	38.61	38.98	39.27

Effekt 2.470/0.

Dauer der Elektrolyse sechs Stunden.

Ag-Pb. 50 Atomprozent Ag.

Tabelle XI.

Stromstärke 5.5 Amp., Stromdichte 3.66 Amp./qmm.

Teilstück.....	1	2	3	4	5	6	7
cm	1.5	2.5	3.5	5.0	3.5	2.5	1.5
E	0.3022	0.6191	0.6484	1.0111	0.7729	0.4724	0.2512
cm ³							
NH ₄ CNS	9.22	19.39	20.74	33.16	25.86	15.91	8.60
F			0.9004				
Ag-Prozent	29.63	30.42	31.07	31.86	32.50	32.72	33.25

Effekt 3.62₀%.

Dauer der Elektrolyse sechs Stunden.

Tabelle XII.

Stromstärke 6.8 Amp., Stromdichte 4.53 Amp./qmm.

Teilstück.....	1	2	3	4	5	6	7
cm	1.5	2.5	3.5	5.5	3	2	1.5
E	0.2047	0.4213	0.7112	1.2835	0.8645	0.6045	0.3570
cm ³							
NH ₄ CNS	6.26	12.89	21.96	41.21	28.51	19.48	12.72
F			0.9004				
Ag-Prozent	29.70	29.72	29.49	31.19	32.04	31.30	34.61

Effekt 4.91₀%.

Dauer der Elektrolyse sechs Stunden.

Tabelle XIII.

Stromstärke 16.8 Amp., Stromdichte 11.20 Amp./qmm.

Teilstück.....	1	2	3	4	5	6	7
cm	1.5	2.5	3.5	1.5	3.5	2.5	1.5
E	0.3093	0.5155	0.7181	0.2650	0.7257	0.6115	0.1610
cm ³							
NH ₄ CNS	7.7	13.17	20.13	7.98	21.26	18.22	4.88
F			0.9004				
Ag-Prozent	24.18	24.82	27.23	29.25	28.46	28.94	29.44

Effekt 5.62₀%.

Dauer der Elektrolyse sechs Stunden.

Zur Prüfung wurden daher Versuche mit einer Silber-Bleilegierung angestellt, welches Legierungspaar bereits von R. Kremann und O. Benda untersucht worden war.¹ Da die von uns gewonnenen Ergebnisse denn auch in der Tat in Übereinstimmung

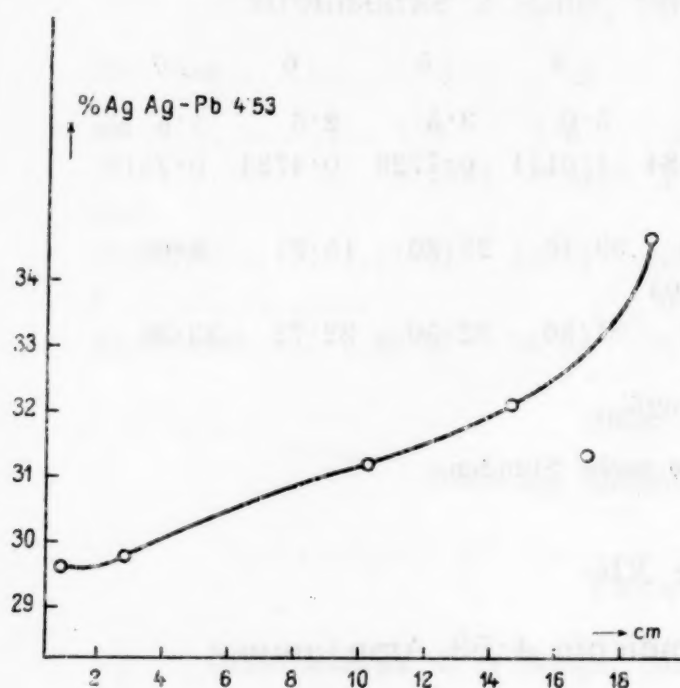


Fig. 14.

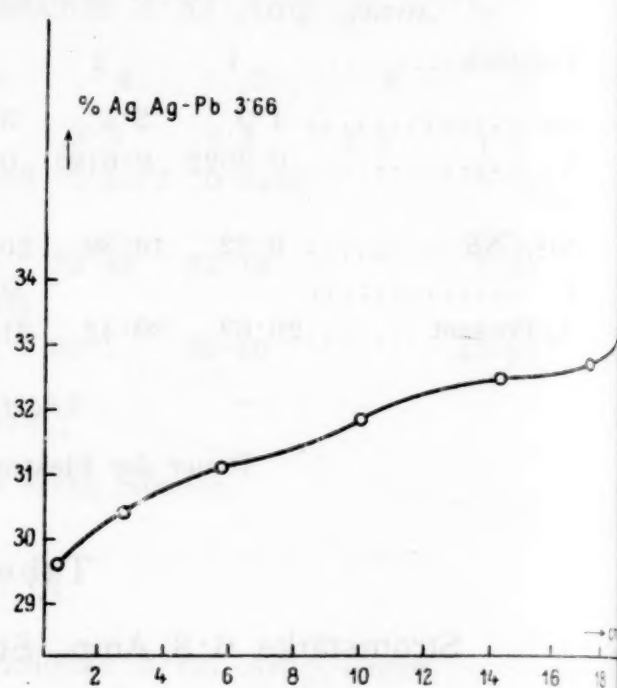


Fig. 15.

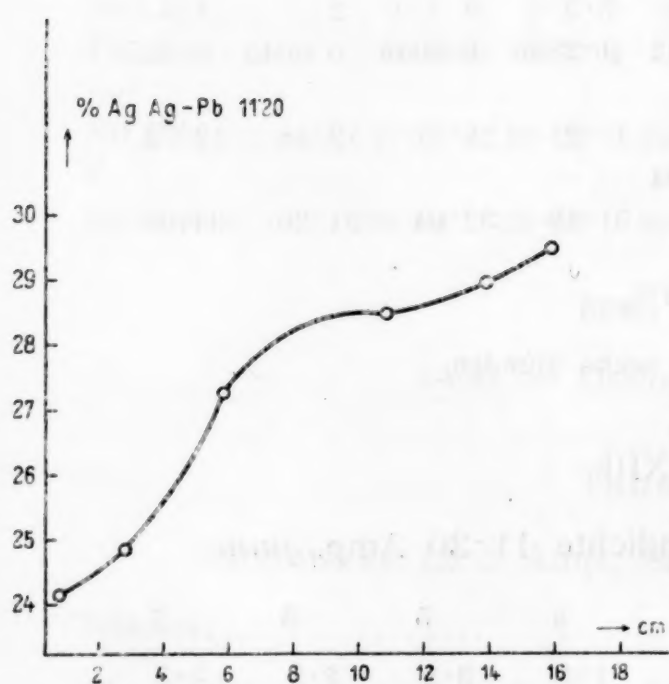


Fig. 16.

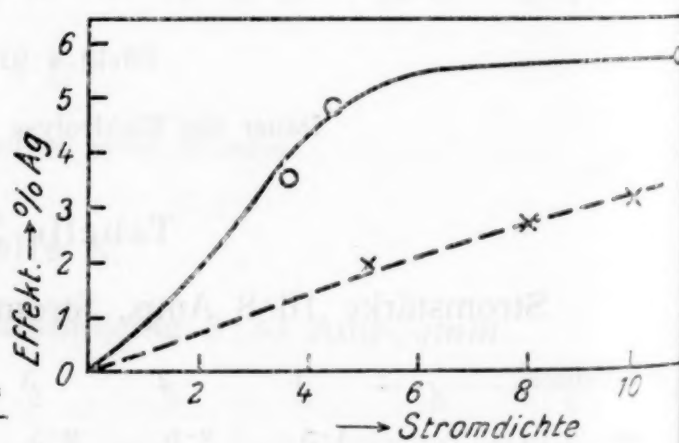


Fig. 17.

mit den Ergebnissen von R. Kremann und O. Benda wieder normal zu höheren Effekten führten, ist unsere obige Vermutung hinfällig, und darf mit großer Sicherheit dahin geschlossen werden, daß die abnorm niedrigen Elektrolyseneffekte, die schon bei relativ

¹ Monatsh. f. Chem. 45, 339 (1924), VII. Mitteilung.

geringen Stromdichten ihren Grenzwert zu erreichen scheinen, tatsächlich charakteristisch sind für die Legierungen von Ag mit Sn und Sb und Bi und in der Individualität dieser Legierungspaare ihre Ursache haben.

Unsere Versuche mit einer 50 Atomprozent Ag enthaltenden Blei-Silberlegierung sind in den Tabellen XI bis XIII wiedergegeben und in den Fig. 14 bis 16 graphisch dargestellt. Es reichert sich auch hier das Ag an der Kathode an, Blei an der Anode.

Man sieht aus der Abhängigkeit der Elektrolyseneffekte von der Stromdichte in Fig. 17 das Ansteigen der Effekte bis zu einem maximalen Grenzwerte. Der Größe nach sind die Effekte erheblich höher als bei den Legierungen des Silbers mit Zinn, Wismut und Antimon und stimmen jeweils die höchsten erreichten Effekte dieser Versuchsreihe und der von R. Kremann und O. Benda mit einer 50 Gewichtsprozent (rund 66 Atomprozent) Ag enthaltenden Legierung gewonnenen Versuchsreihe überein.

Der einzige Unterschied zwischen beiden Versuchsreihen ist der, daß bei unseren Versuchen mit der 50 Atomprozent Ag enthaltenden Legierung im Gebiet von 6 bis 12 Amp./qmm Stromdichte sich die Stromdichteeffektkurve bereits einem Grenzwert zu nähern scheint, während bei den Versuchen Benda's mit der 66 Atomprozent Ag enthaltenden Legierung im gleichen Stromdichteintervall die Stromdichteeffektkurve noch steigende Tendenz aufweist, wie Fig. 17 es zeigt, in der die Versuche von R. Kremann und O. Benda mit \times eingezeichnet und durch einen gestrichelten Kurvenzug verbunden sind. Bei gleichen Stromdichten sind jedoch jeweils die mit der 66 Atomprozent Ag enthaltenden Legierung beobachteten Effekte geringer als bei der von uns untersuchten 50 Atomprozent Ag enthaltenden Legierung.

Dies steht mit der in den meisten Fällen erwiesenen Tatsache im besten Einklang, daß bei gleicher Stromdichte die Elektrolysen-effekte bei der gleichatomigen Legierung ein Maximum sind.

Die physikalische Theorie der ...

Die physikalische Theorie der ...

Die physikalische Theorie der ...

Die physikalische Theorie der ...



Die physikalische Theorie der ...

Gebromte Nitro- und Dinitrokresole

XIX. Mitteilung über Bromphenole¹

Von

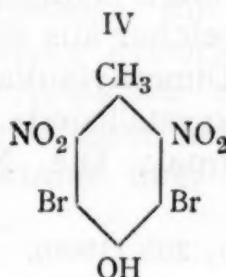
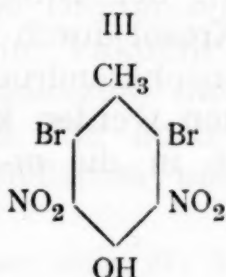
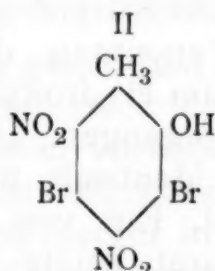
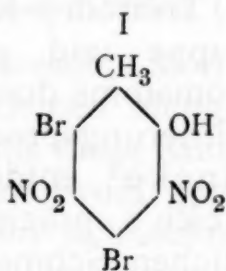
Moritz Kohn und Alma Segel

Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung vom 17. Dezember 1925)

In der VI.² Mitteilung über Bromphenole ist von M. Kohn und M. Weißberg, das bei der Nitrierung des 1-Methyl-2-Oxy-4,6-Dibrombenzols entstehende 1-Methyl-2-Oxy-3,5-Dinitro-4,6-Dibrombenzol (I) beschrieben worden. Im folgenden beschreiben wir einen Weg zur Darstellung eines dem genannten Dinitrokörper (I) isomeren Dibromdinitro-*o*-Kresols, in dem beide Nitrogruppen die *m*-Stellungen zum Hydroxyl einnehmen.

Wir führen zu dem Zweck das *o*-Kresol durch Bromierung mit zwei Molen Brom in das gewöhnliche Dibrom-*o*-Kresol, das 1-Methyl-2-Oxy-3,5-Dibrombenzol über, methylieren das letztere mit Kali und Dimethylsulfat und nitrieren den bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destillierenden Dibrom-*o*-Kresolmethyläther mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure. Der so entstehende Dibromdinitro-*o*-Kresolmethyläther (1-Methyl-2-Methoxy-3,5-Dibrom-4,6-Dinitrobenzol), wird der Entmethylierung durch Kochen mit einem Gemisch von rauchender Bromwasserstoffsäure und Eisessig unterworfen, wobei das 1-Methyl-2-Oxy-3,5-Dibrom-4,6-Dinitrobenzol (II) resultiert.



¹ XVIII. Mitteilung: Moritz Kohn und Severin Sussmann, Über einige Tri- und Tetrahalogenphenole, vorgelegt in der Sitzung vom 15. Oktober 1925.

² Monatshefte, 45, p. 296 u. f.

In der VI. Mitteilung über Bromphenole ist ferner auch das durch Nitrierung des im hiesigen Laboratorium zuerst aufgefundenen 1-Methyl-4-Oxy-2,6-Dibrombenzols entstehende 1-Methyl-4-Oxy-2,6-Dibrom-3,5-Dinitrobenzol (III) beschrieben worden.

Zu einem isomeren Dibromdinitro-*p*-Kresol, welches beide Nitrogruppen in den *m*-Stellungen zum Hydroxyl enthält, gelangt man in der folgenden Weise:

p-Kresol wird durch Bromierung mit zwei Molen Brom in das gewöhnliche Dibrom-*p*-Kresol, das 1-Methyl-4-Oxy-3,5-Dibrombenzol umgewandelt, letzteres mit Kali und Dimethylsulfat methyliert und der unter Atmosphärendruck unzersetzt destillierende Dibrom-*p*-Kresolmethyläther mit einem Salpeter-Schwefelsäuregemisch nitriert. Die Entmethylierung des so entstandenen Dibromdinitro-*p*-Kresolmethyläthers durch Kochen mit dem Bromwasserstoff-Eisessiggemisch ergibt das 1-Methyl-4-Oxy-3,5-Dibrom-2,6-Dinitrobenzol (IV).

Sowohl das neue Dibromdinitro-*o*-Kresol (II) als auch das eben erwähnte Dibromdinitro-*p*-Kresol sind in reinem Zustande fast weiße, krystallisierte Körper.

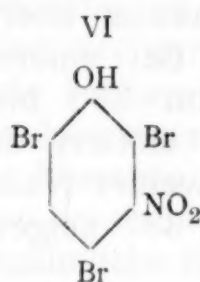
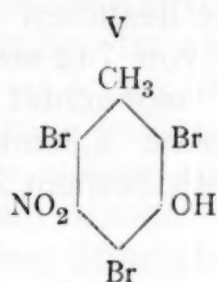
Das von Zincke¹ entdeckte Tribrom-*p*-Kresol (1-Methyl-4-Oxy-2,3,5-Tribrombenzol) ist mit Kali und Dimethylsulfat ebenfalls glatt methylierbar. Der feste, unter Atmosphärendruck unzersetzt destillierbare Methyläther verhält sich bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure abnormal. Man hätte erwarten müssen, daß eine Nitrogruppe in die freie 6-Stellung des Benzolkernes eintritt, da dieser Ort, der ja einer Methylgruppe wie auch einem Bromatom benachbart ist, für den Eintritt einer Nitrogruppe besonders begünstigt sein sollte. Die Reaktion verläuft indessen hier anders. Man erhält in schlechter Ausbeute ein intensiv gelbes, zur Bildung eines roten Alkalisalzes befähigtes Nitrierungsprodukt der Zusammensetzung $C_7H_5O_3NBr_2$. Der Körper ist also aus dem Tribrom-*p*-Kresolmethyläther durch Verseifung der Methoxylgruppe und gleichzeitigen Ersatz eines zum Hydroxyl *o*-ständigen Bromatoms durch die Nitrogruppe hervorgegangen. Das genannte Nitrierungsprodukt erweist sich übrigens identisch mit dem von Zincke² entdeckten Nitrodibrom-*p*-Kresol. Ein von uns nach Zincke's präzisen Angaben bereitetes Präparat zeigte genau den gleichen Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt. Hingegen verhält sich der Dibrom-*m*-Kresolmethyläther, welcher aus dem Tribrom-*m*-Kresol durch Methylierung mit Kali und Dimethylsulfat als unter Atmosphärendruck unzersetzt destillierbare, krystallisierte Substanz erhalten werden kann, bei der Nitrierung normal: Die Nitrogruppe tritt in die *m*-Stellung zur

¹ Ann. 320; 205 (1900).

² Ann. 341; 311 (1905). Zincke hat nicht entschieden, ob sein Dibromnitro-*p*-Kresol das 1-Methyl-4-Oxy-2,3-Dibrom-5-Nitrobenzol oder das 1-Methyl-4-Oxy-2,5-Dibrom-3-Nitrobenzol ist. Wie in der XVIII. Mitteilung M. Kohn und S. Sussmann dargelegt haben, ist Zincke's Dibromnitro-*p*-Kresol höchst wahrscheinlich das 1-Methyl-4-Oxy-2,3-Dibrom-5-Nitrobenzol.

Methoxylgruppe; die Entmethylierung des so erhaltenen Nitrierungsproduktes mit dem Bromwasserstoffsäure-Eisessiggemisch ergibt das 1-Methyl-2, 4, 6-Tribrom-3-Oxy-5-Nitrobenzol (V). Unsere Substanz erweist sich als identisch mit der von Blanksma¹ vor einer Reihe von Jahren, allerdings auf wesentlich umständlicherem Wege, nämlich durch Bromierung des *m*-Nitro-*m*-Kresols, erhaltenen Verbindung.

Ebenso ist das Verhalten des in der III. Mitteilung über Bromphenole von M. Kohn und A. Fink² beschriebenen Tribromanisols bei der Nitrierung ein völlig normales. Man erhält das Tribrom-*m*-Nitroanisol (1-Methoxy-2, 4, 6-Tribrom-3-Nitrobenzol) und die Entmethylierung des letzteren mit rauchender Bromwasserstoffsäure und Eisessig ergibt das entsprechende Phenol, das 1-Oxy-2, 4, 6-Tribrom-3-Nitrobenzol (VI).



Dieses Tribromnitrophenol (VI) ist übrigens schon vor vielen Jahren von Lindner³ sowie von Dacomo⁴, später von Jackson und Koch⁵ beschrieben worden. Die Eigenschaften unserer Substanz lassen keinen Zweifel bezüglich ihrer Identität mit der von den genannten Chemikern früher auf anderem Wege dargestellten Verbindung.

Dibrom-*o*-Kresol (1-Methyl-2-Oxy-3, 5-Dibrombenzol).

Das *o*-Kresol (1 Mol) wird in Eisessig gelöst und in Anwesenheit einer ganz kleinen Menge Eisenpulver mit zwei Molen in Eisessig gelösten Broms unter Kühlung versetzt, wobei vorteilhaft ein geringer Überschuß an Brom genommen wird. Das Reaktionsgemisch wird einige Stunden sich selbst überlassen und hierauf in einem dünnen Strahle unter Umrühren in viel kaltes Wasser gegossen; das ausgefallene rohe Dibrom-*o*-Kresol wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, dann zusammengeschmolzen, neuerlich durch Abkühlen zum Erstarren gebracht und das noch nicht entfernte Wasser abgegossen. Man zerkleinert wiederum und stellt ins Vakuum über Schwefelsäure.

¹ Rec. trav. chim. 27; 31.

² Mon., 44, 176 u. f. (1923).

³ Berl. Ber., 18, 614.

⁴ Berl. Ber., 18, 1167.

⁵ Am., 21; 526.

Hierauf wird aus einem Fraktionierkölbchen unter gewöhnlichem Druck destilliert. Bei 745 mm geht die Hauptmenge unter geringer Zersetzung zwischen 263 und 266° (unkorr.) über und erstarrt in der Vorlage sofort zu einer kompakten, aus feinen Nadeln bestehenden Krystallmasse. Während der Destillation entwickelt sich etwas Bromwasserstoff und im Kölbchen verbleibt ein teeriger Rückstand.

Dibrom-*o*-Kresolmethyläther (1-Methyl-2-Methoxy-3, 5-Dibrombenzol).

Das rohe Dibrom-*o*-Kresol wird mit Dimethylsulfat und Kali in der üblichen Weise methyliert, das Gemisch zum Schluß etwa eine Stunde auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, wobei darauf zu achten ist, daß die Flüssigkeit stark alkalisch ist. Dann wird abgekühlt, worauf das Öl krystallinisch erstarrt. Man saugt ab, trocknet im Vakuum über Schwefelsäure und destilliert bei gewöhnlichem Druck. Bei einem Barometerstande von 742 mm wurde ein Siedepunkt von 266 bis 269° (unkorr.) beobachtet. Beim Umkrystallisieren erstarrt die heiße alkoholische Lösung zu einem Brei dünner, weißer Nadeln, die in vakuumtrockenem Zustande den Schmelzpunkt 38° zeigen.

Dibromdinitro-*o*-Kresolmethyläther (1-Methyl-2-Methoxy-3, 5-Dibrom-4, 6-Dinitrobenzol).

4 g Dibrom-*o*-Kresolmethyläther werden in kleinen Anteilen unter Kühlung in 20 cm³ rauchender Salpetersäure eingetragen und 10 cm³ konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt. Verwendet man kleinere Salpetersäuremengen, so fällt das Reaktionsprodukt beim Eingießen in Wasser ölig aus. Das braune Nitrierungsgemisch wird unter gutem Umrühren in Eiswasser gegossen, wobei sich ein fester Körper abscheidet. Nach dem Absaugen wird das Rohprodukt zur Entfernung alkalilöslicher Anteile mit verdünnter Kalilauge so lange extrahiert, bis die ablaufende Flüssigkeit nahezu farblos erscheint. Hierauf wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wobei man weiße, körnige Krystalle erhält, die sich bei mikroskopischer Betrachtung als flache Prismen erweisen. Schmelzpunkt 149 bis 151° (korr.). Die Reindarstellung dieser Substanz hat ursprünglich Schwierigkeiten bereitet. Solange nämlich kleinere Salpetersäuremengen benutzt wurden, als oben angegeben, lieferten die Analysen trotz wiederholten Umkrystallisierens stets zu kleine Stickstoffwerte, was offenbar auf eine geringe Beimengung von etwas Mononitroverbindung zurückzuführen ist. Auch der Schmelzpunkt dieser Bereitungen war tiefer als der oben angegebene. Die Analysen ergaben:

1. 4.745 mg Substanz lieferten 0.348 cm³ N bei 17° und 713 mm;
2. 5.225 mg " " 0.362 cm³ N " 17° " 720 mm.

Berechnet für C₈H₆O₅N₂Br₂: 7.57% N;

gef.: 1. 8.1% N; 2. 7.73% N.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt durch Entmethylierung des nitrierten Äthers. Zu diesem Zwecke wird der Dibromdinitro-*o*-Kresolmethyläther in der vierfachen Menge Eisessig gelöst und dazu bis zur Ausfällung eines in der Hitze wieder in Lösung gehenden Niederschlages rauchende Bromwasserstoffsäure hinzugefügt. Das Gemisch wird durch etwa 2 Stunden am Rückflußkühler in lebhaftem Sieden erhalten und während dieser Zeit noch etwas Bromwasserstoffsäure und Eisessig in kleinen Anteilen zufließen gelassen. Zur Prüfung, ob sich die Entmethylierung bereits vollständig abgespielt hat, wird eine Probe in Wasser gegossen und der Niederschlag auf seine Löslichkeit in warmem Alkali geprüft. Wenn kein unveränderter Äther mehr vorhanden ist, löst sich die Probe vollständig. Ist dies der Fall, so wird das ganze Reaktionsgemisch in viel kaltes Wasser gegossen, die Fällung abgesaugt, in warmer Kalilauge gelöst, aus der filtrierten Lösung mit verdünnter Schwefelsäure wieder ausgefällt, nach dem Absetzen abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Das krystallinische Präparat zeigt unter dem Mikroskope weiße, rosettenähnliche Krystallgebilde. Der Schmelzpunkt ist 188° (korr.). Die Analysen ergaben:

- Ber. für $C_7H_4O_5N_2Br_2$: 45.02% Br; 7.87% N;
gef.: 1. 44.83% Br; 2. 7.55% N; 3. 7.55% N.

Die Darstellung dieses Körpers erfolgt in derselben Weise wie die des Dibrom-*o*-Kresols. Beim Destillieren des Rohproduktes wurde ein Siedepunkt von 268 bis 271° (unkorr.) bei einem Barometerstand von 738 mm beobachtet. Das Destillat erstarrt in der Vorlage vollständig. Auch hier ist die Destillation von einer partiellen Zersetzung begleitet: Es tritt eine leichte Bromwasserstoffentwicklung auf und im Fraktionierkölbchen bleibt ein harzig-teeriger Rückstand.

Auch die Methylierung des Dibrom-*p*-Kresols verläuft wie die des Dibrom-*o*-Kresols, nur fällt der *p*-Äther ölig aus, muß daher mit Äther aufgenommen werden. Die ätherische Lösung wird über Chlorcalcium getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers der Dibrom-*p*-Kresolmethyläther destilliert. Es wurde ein Siedepunkt von 257 bis 261° (unkorr.) bei einem Barometerstande von 744 mm und einer von 262 bis 266° (unkorr.) bei einem Druck von 746 mm beobachtet. Es ist bisher nicht gelungen, diesen Äther in fester Form zu erhalten.

Dibromdinitro-*p*-Kresolmethyläther (1-Methyl-4-Methoxy-3, 5-Dibrom-2, 6-Dinitrobenzol).

Der Dibrom-*p*-Kresolmethyläther wird genau so wie der des Dibrom-*o*-Kresols nitriert, wobei auch die Gewichtsmengen dieselben sind. Auch hier wird das rohe Nitrierungsprodukt mit verdünnter Alkalilauge extrahiert. Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in langen, dünnen, weißen Nadeln und schmilzt bei 172° (korr.). Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz ergaben:

1. 0·2003 g Substanz lieferten nach Carius 0·2034 g AgBr;
2. 0·2207 g " " 13·2 cm³ N bei 17° und 756 mm über 33% KOH.
 Ber. für C₈H₆O₅N₂Br₂: 43·22% Br; 7·57% N;
 gef.: 1. 43·22% Br; 7·00% N.

Dibromdinitro-*p*-Kresol (1-Methyl-4-Oxy-3, 5-Dibrom-2, 6-Dinitrobenzol).

Dieses freie Phenol wird aus dem Äther durch Entmethylierung mit rauchender Bromwasserstoffsäure und Eisessig erhalten. Zum Unterschied von der im Vorangehenden geschilderten Darstellung des Dibromdinitro-*o*-Kresols wird hier zur Extraktion statt Kalilauge zweckmäßiger Natronlauge verwendet, da das Kaliumsalz schwerer löslich ist. Das Entmethylierungsprodukt wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und schmilzt bei 198° (korr.). Die weißen Prismen erscheinen unter dem Mikroskop als säulenförmige, spießige Krystallgebilde. Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz ergaben:

1. 0·1544 g Substanz lieferten 10·5 cm³ N bei 22° und 757 mm (33% KOH).
 2. 9·695 mg " " 0·676 cm³ N " 21° " 710 mm;
 3. 10·086 mg " " 0·696 cm³ N " 21° " 710 mm.
- Ber. für C₇H₄O₅N₂Br₂: 7·87% N;
 gef.: 1. 7·71% N; 2. 7·56% N; 3. 7·49% N.

Tribrom-*p*-Kresol (1-Methyl-4-Oxy-3, 5-Tribrombenzol).

Wir haben es zweckmäßig gefunden, zuerst trockenes Dibrom-*p*-Kresol in derselben Weise darzustellen, wie dies im Vorangehenden für die Bereitung des trockenen Dibrom-*o*-Kresols beschrieben wurde. Das trockene Dibrom-*p*-Kresol wurde in trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit einem Mol ebenfalls in demselben Lösungsmittel gelösten Broms in Gegenwart einer Spur Eisenpulver versetzt. Das Gemisch, welches öfters umgeschüttelt und zur Verjagung des sich entwickelnden Bromwasserstoffes zeitweise gelinde erwärmt wird, bleibt 48 Stunden stehen. Nach dem Verjagen des Tetrachlorkohlenstoffes und Umkrystallisieren erhält man ein Präparat, das in reinem Zustande in Übereinstimmung mit den Angaben Zincke's (l. c.) bei 102° schmilzt.

Tribrom-*p*-Kresolmethyläther (1-Methyl-4-Methoxy-2, 3, 5-Tribrombenzol).

Dieser Körper wird in derselben Weise dargestellt, wie die Äther der Dibromkresole. Er ist fest. Beim Destillieren wurde ein

Siedepunkt von 311 bis 314° (unkorr.) bei einem Barometerstande von 748 mm und einer von 311 bis 313° (unkorr.) bei einem Druck von 744 mm beobachtet. Das Destillat erstarrt sofort vollständig und die alkoholische Lösung geseht beim Erkalten zu einem Brei langer, spießiger Nadeln vom Fp. 70°.

Nitrierung des Tribrom-*p*-Kresolmethyläthers.

Die Nitrierung wird in der Weise vorgenommen, daß auf 5 g Substanz 50 cm³ rauchende Salpetersäure verwendet werden. Man trägt den Tribrom-*p*-Kresolmethyläther in sehr kleinen Anteilen unter Kühlung und Umschütteln in die rauchende Salpetersäure ein. Nach erfolgter vollständiger Lösung läßt man das Gemisch etwa fünf Minuten stehen und gießt es sodann auf Eisstücke. Die bisweilen harzige Ausscheidung wird mit siedendem Alkohol aufgenommen und sodann der Alkohol nahezu völlig abdunsten gelassen. Das gelbe Rohprodukt wird in das rote Kalisalz übergeführt, letzteres von der braunen Mutterlauge durch Absaugen befreit und durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade zerlegt. Die Analysen der vakuumtrockenen, aus Alkohol und hierauf aus Ligroin-Petroläther umkrystallisierten Substanz ergaben:

1. 0.1633 g Substanz lieferten 0.1599 g CO₂ und 0.0253 g H₂O;
2. 0.1606 g " " 0.1577 g CO₂ " 0.0245 g H₂O;
3. 0.1386 g " " 5.60 cm³ N bei 18° und 760 mm (33%ige KOH).
4. 0.1720 g " " 7.1 cm³ N " 18° " 754 mm (33%ige KOH).

Ber. für C₇H₅O₃NBr₂: 27.10% C; 1.61% H; 4.52% N;

gef.: 1. 26.7% C, 1.73% H; 2. 26.78% C, 1.70% H; 3. 4.68% N; 4. 4.81% N.

Unsere Substanz zeigte den Schmelzpunkt 120 bis 121°.

Zum Vergleiche wurde diese Verbindung auch noch nach den Angaben von Zincke¹ durch Einwirkung von salpetriger Säure auf in Eisessig gelöstes Tribrom-*p*-Kresol dargestellt. Der Schmelzpunkt der umkrystallisierten vakuumtrockenen Substanz ist 119 bis 120°. Der Mischschmelzpunkt dieses Körpers und des durch Nitrierung des Tribrom-*p*-Kresolmethyläthers entstandenen Nitrokörpers weist keinerlei Depression auf. Nach Zincke ist der Fp. 124°.

Tribrom-*m*-Kresolmethyläther (1-Methyl-3-Methoxy-2, 4, 6-Tribrombenzol).

Tribrom-*m*-Kresol wird dargestellt, indem in Eisessig gelöstes *m*-Kresol mit einer Lösung von drei Molen Brom in Eisessig in kleinen Anteilen versetzt wird. Nach 2 Stunden gießt man das Gemisch in Wasser, saugt ab, wäscht gründlich mit Wasser aus und methyliert das Rohprodukt mit Kali und Dimethylsulfat. Der fest aus-

¹ Ann., 341, p. 311 (1905).

gefallene Äther wird aus Alkohol umkrystallisiert und hierauf destilliert. Die heiße alkoholische Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei weißer, dünner, nadeliger Krystalle, die nach dem Trocknen bei 78° (korr.) schmelzen. Es wurde ein Siedepunkt von 308 bis 311° (unkorr.) bei 748 mm Druck beobachtet.

Tribromnitro-*m*-Kresolmethyläther (1-Methyl-3-Methoxy-2, 4, 6-Tribrom-5-Nitrobenzol).

Beim Nitrieren des Tribrom-*m*-Kresolmethyläthers verwendet man 20 cm³ rauchende Salpetersäure auf 3 g Substanz; im übrigen verläuft die Nitrierung wie bei den anderen Methyläthern. Auch hier bedient man sich zur Befreiung des Reaktionsproduktes von alkalilöslichen Anteilen der Extraktion mit verdünnter Lauge. Das Nitroprodukt krystallisiert aus Alkohol in prismatischen, anscheinend vierkantigen Krystallen und schmilzt in vakuumtrockenem Zustande bei 127° (korr.). Die Analyse ergab:

0·1520 g Substanz lieferten 5·1 cm³ N bei 22° und 750 mm (33₀/ige KOH).

Ber. für C₈H₆O₃NBr₃: 3·46₀/ N;

gef.: 3·77₀/ N.

Tribromnitro-*m*-Kresol (1-Methyl-3-Oxy-2, 4, 6-Tribrom-3-Nitrobenzol).

Dieses Phenol wird durch Entmethylierung des zugehörigen Methyläthers mit Bromwasserstoff und Eisessig in der üblichen Weise erhalten. Aus Alkohol umkrystallisiert schmilzt der Körper nach dem Trocknen bei 151 bis 152°. Unter dem Mikroskop sieht man rhomboederähnliche Gebilde. Die Analysen ergaben:

1. 0·2045 g Substanz lieferten nach Carius 0·2967 g AgBr;

2. 0·1610 g » » 5·25 cm³ N bei 22° und 751 mm (33₀/ige KOH).

Ber. für C₇H₄O₃NBr₃: 61·52₀/ Br: 3·58₀/ N;

gef.: 61·74₀/ Br; 2. 3·67₀/ N.

Blanksma¹ gibt den Fp. 152° an.

Tribromanisol (1-Methoxy-2, 4, 6-Tribrombenzol).

Die Darstellung erfolgt durch Methylierung des gewöhnlichen 2, 4, 6-Tribromphenols nach den Angaben von M. Kohn und A. Fink.² Der Methyläther krystallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln und schmilzt in Übereinstimmung mit den Angaben der genannten Autoren bei 87°.

¹ Rec. trav. chim., 27, p. 31.

² A. a. O.

Tribromnitroanisol (1-Methoxy-2, 4, 6-Tribrom-3-Nitrobenzol).

3 g des reinen getrockneten Tribromanisols werden in kleinen Anteilen in 10 cm^3 rauchende Salpetersäure eingetragen. Beim Eingießen in Wasser fällt der Nitrokörper in guter Ausbeute und krystallisiert aus. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet er feine, dünne Nadeln vom Schmelzpunkt 80 bis 82°. Die Analysen ergaben:

1. 0.1983 g Substanz lieferten nach Carius 0.2856 g AgBr;
2. 0.2170 g » » 6.75 cm^3 N bei 15° und 760 mm (33.0%ige KOH).

Ber. für: $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{NBr}_3$: 61.52% Br; 3.59% N;

gef.: 61.29% Br; 3.65% N.

Tribromnitrophenol (1-Oxy-2, 4, 6-Tribrom-3-Nitrobenzol).

Durch Entmethylierung des Tribromnitroanisols mit Bromwasserstoff und Eisessig wird das entsprechende freie Phenol erhalten. Aus Alkohol umkrystallisiert schmilzt der Körper bei 86 bis 88°. Lindner¹ gibt den Schmelzpunkt 85°, Daccomo² 89°, Jackson und Koch³ geben 90° an.

¹ Berl. Ber., 18, p. 614.

² Berl. Ber., 18, 1167.

³ Am., 21; p. 526.

Kondensation von 2-Amino-Pyridin mit Thiophosgen

Von

Leopold Schmid und Burkhard Becker

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Dezember 1925)

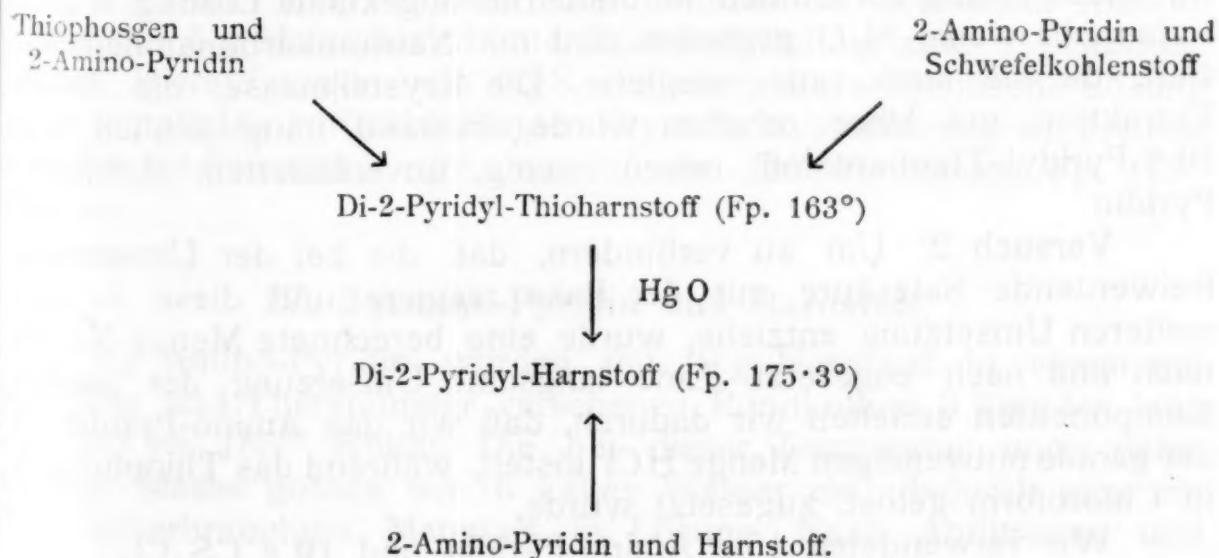
Die verhältnismäßig leichte Zugänglichkeit des 2-Amino-Pyridins aus Pyridin und Natriumamid veranlaßte mich, zu versuchen, ob man über das 2-Amino-Pyridin zu dem entsprechenden 2-Pyridyl-Senföl gelangen könne.

In der Literatur ist diesbezüglich nur ein Fall beschrieben (Camps, Ar. 240 bis 350), wo versucht wird, das Senföl über den Di-2-Pyridyl-Thioharnstoff darzustellen. Da dieser Weg nicht zum Ziele führte, versuchten wir, das Pyridyl-Senföl aus dem Thiophosgen durch Umsetzung mit Amino-Pyridin darzustellen. Bei dieser Reaktion erhielten wir den Di-2-Pyridyl-Thioharnstoff in einer Ausbeute von zirka 60 $\frac{1}{100}$; das Senföl jedoch war auch nicht spurenweise nachzuweisen.

Das Vorhandensein dieses Di-Pyridyl-Thioharnstoffes konnten wir durch Mischschmelzpunkt dieser Substanz mit dem aus Schwefelkohlenstoff und 2-Amino-Pyridin dargestellten Material leicht nachweisen; ferner führten wir die Thioverbindung mit Hilfe von Mercurioxyd und Alkohol in den entsprechenden Di-2-Pyridyl-Harnstoff über.

Der Di-2-Pyridyl-Harnstoff wurde aus 2-Amino-Pyridin und Harnstoff durch Erhitzen auf 180° dargestellt. Die Identität dieser Verbindung mit dem aus dem Di-2-Pyridyl-Thioharnstoff durch Entschwefelung dargestellten Körper wurde ebenfalls durch einen Mischschmelzpunkt festgestellt.

Zur Übersicht diene untenstehendes Schema:



Im folgenden versuchten wir die Darstellungsmethoden für Senföle auf das 2-Amino-Pyridin zu übertragen, und zwar:

1. das Kochen von Di-Pyridyl-Thioharnstoff mit Phosphorsäure an Stelle von Salzsäure; dabei trat Spaltung in 2-Amino-Pyridin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff ein;

2. die Braun'sche Methode; auch diese wurde ohne Erfolg angewendet.

Die Ursache, warum beim 2-Amino-Pyridin manche Reaktionen, welche dem Anilin zukommen, nicht eintreten, dürfte zum Teil darin seinen Grund haben, daß das 2-Amino-Pyridin oft in der tautomeren Form als Pyridon-Imid in Reaktion tritt, wie von Tschitschibabin (Bd. 54, p. 814) und mehreren anderen Seiten gezeigt wurde.

In diesem Zusammenhang soll noch erwähnt werden, daß sich das 2-Amino-Pyridin wie dem CS_2 auch dem Benzolsulfochlorid gegenüber ausschließlich als primäres Amin verhält, denn es tritt 1 Mol Amino-Pyridin mit 1 Mol Benzolsulfochlorid unter Abspaltung von HCl in Reaktion. Das Reaktionsprodukt bildet schöne Krystalle vom Fp. 172.5° . Es ist in Alkalien leicht löslich.

Versuchsteil.

1. Thiophosgen und 2-Amino-Pyridin.

Das Thiophosgen wurde nach der Vorschrift von Klason (B. 20/2377) aus dem Trichlormethylschwefelchlorid ($\text{CCl}_3 \cdot \text{SCl}$) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure dargestellt.

Das Trichlormethylschwefelchlorid wurde aus Schwefelkohlenstoff und trockenem Chlorgas erhalten.

Versuch 1: Um Thiophosgen und Amino-Pyridin zur Umsetzung zu bringen, lösten wir entsprechende Mengen beider Substanzen in wenig Benzol und versetzten hierauf die Thiophosgenlösung nach und nach mit der Base. Dabei trat heftige Erwärmung ein, so daß wir das weitere Zugießen unter äußerer und Rückflußkühlung vornehmen mußten. Die abgekühlte Lösung wurde sodann in wenig H_2O gegossen und mit Natriumkarbonat neutralisiert, da sie stark sauer reagierte. Die Krystallmasse, die durch Extraktion mit Äther erhalten wurde, bestand hauptsächlich aus Di-2-Pyridyl-Thioharnstoff neben wenig unverändertem 2-Amino-Pyridin.

Versuch 2: Um zu verhindern, daß die bei der Umsetzung freiwerdende Salzsäure mit der Base reagiere und diese so der weiteren Umsetzung entziehe, wurde eine berechnete Menge NaOH nach und nach zugesetzt. Eine langsame Umsetzung der beiden Komponenten erzielten wir dadurch, daß wir das Amino-Pyridin in der gerade notwendigen Menge HCl lösten, während das Thiophosgen in Chloroform gelöst, zugesetzt wurde.

Wir verwendeten 15 g Amino-Pyridin und 19 g $\text{CS} \cdot \text{Cl}_2$.

Das in Chloroform gelöste Thiophosgen wurde vorsichtig mit der wässrigen Lösung des salzsauren Amino-Pyridins überschichtet. Unter Wasserkühlung und ständigem Schütteln wurde nach und nach die zur Neutralisation der von der Base gebundenen Salzsäure erforderliche Menge verdünnter NaOH gegossen, wobei die (untere) rotgelbe Lösung von Thiophosgen sich nahezu entfärbte. Da die wässrige Lösung noch sauer reagierte, wurde sie durch einen weiteren Zusatz von NaOH neutralisiert. Vor der Aufarbeitung stellten wir das Gemisch der beiden Lösungen 1 Stunde auf die Schüttelmaschine.

Nach Trennung der beiden Schichten wurde die wässrige Lösung stark alkalisch gemacht, um etwa vorhandenes Amino-Pyridin zurückzugewinnen. Die Chloroformlösung wurde filtriert und eingedampft; der Rückstand in Benzol gelöst und in der Hitze mit Petroläther gefällt. Die gelbgefärbten Krystalle reinigten wir durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol und Petroläther. Durch den Schmelzpunkt 163° und durch Mischschmelzpunkt wurden sie als Di-2-Pyridyl-Thioharnstoff erkannt. Die Mutterlauge enthielt eine stark verunreinigte, übelriechende Masse, aus der durch wiederholtes Umkrystallisieren und Destillieren unter vermindertem Druck Di-Pyridyl-Thioharnstoff und Amino-Pyridin gewonnen wurden.

Die übrigen Versuche mit Thiophosgen und 2-Amino-Pyridin, die wir in ähnlicher Weise durchführten, hatten alle das gleiche Ergebnis.

II. Di-2-Pyridyl-Thioharnstoff und H_3PO_4 .

3 g Di-2-Pyridyl-Thioharnstoff wurden mit 10 g H_3PO_4 von der Dichte $1.7 \frac{3}{4}$ Stunden unter Rückflußkühlung erhitzt. Die Lösung schäumte anfangs stark auf. Die vorsichtig neutralisierte Lösung wurde hierauf der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei aber nur 2-Amino-Pyridin zurückgewonnen werden konnte.

III. Entschwefelung des Di-2-Pyridyl-Thioharnstoffes.

3 g Di-2-Pyridyl-Thioharnstoff wurden in absolutem Alkohol gelöst, mit 5 g Mercurioxyd unter Rückflußkühlung zirka $1\frac{1}{2}$ Stunden erhitzt. Hierauf wurde vom HgS abfiltriert, die alkoholische Lösung eingedampft. Die zurückbleibenden Krystalle krystallisierten wir dreimal aus Benzol-Petroläther um, worauf sie den konstanten Fp. 175° zeigten.

IV. 2-Amino-Pyridin und Harnstoff.

4 g Amino-Pyridin wurden mit 10 g Harnstoff in einem mit Steigrohr und Thermometer versehenen Rundkolben 3 Stunden lang auf 180 bis 185° erhitzt. Die bei dieser Temperatur noch zähe, flüssige Masse gossen wir in kaltes Wasser ein; dadurch ging ein Teil unverbrauchten Materials in Lösung. Nach Abfiltrieren und

Trocknen der nicht in Lösung gegangenen Anteile wurden diese aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert. Die erhaltenen weißen Krystalle vom Fp. 175° erwiesen sich bei Ausführung eines Mischschmelzpunktes als mit dem nach III gewonnenen Di-2-Pyridyl-Harnstoff identisch.

Die mit dem nach I dargestellten Di-2-Pyridyl-Thioharnstoff ausgeführte Schwefelbestimmung ergab:

Einwage: 0.0278 g	Auswage: 0.0279 g (BaSO_4);
gef.: 13.79% S	ber.: 13.92% S.

V. Amino-Pyridin und Benzolsulfochlorid.

4.7 g Amino-Pyridin wurden mit 100 cm^3 einer 12%igen Kalilauge versetzt. Hierauf setzten wir entsprechend $1\frac{1}{2}$ Mol Benzolsulfochlorid zu und erwärmten gegen Schluß. Nach dem Abkühlen wurde die alkalische Lösung mit HCl angesäuert und das dadurch ausgefällte Produkt mit Äther extrahiert. Das durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol gewonnene reine Produkt hatte den Fp. 172.5° . Es ist in Alkalien leicht löslich.

Die Stickstoffbestimmung (Mikro-) ergab:

Ber.: 11.97% N;	gef.: 12.37% N;
-----------------	-----------------

CH-Bestimmung:

Gef.:	Ber.:
C: 56.22%	56.38%
H: 4.23%	4.30%

Kondensation von 2-Amino-Pyridin mit aliphatischen Aldehyden

Von

Leopold Schmid und Burkhard Becker

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Dezember 1925)

Während die Reaktionsprodukte der aliphatischen und aromatischen Aldehyde auf das Anilin ziemlich genau untersucht sind und auch von verschiedenen Seiten eine scharfe Charakterisierung erfahren haben, namentlich durch Schiff, v. Miller und Ploechl u. a., liegt über die entsprechenden Verbindungen des 2-Amino-Pyridins mit aliphatischen Aldehyden in der Literatur außer den Arbeiten von O. Fischer (C 16, II/740) nichts vor.

Wir wollen im folgenden über die Kondensationsprodukte aus 2-Amino-Pyridin mit aliphatischen Aldehyden berichten.

Die ersten Versuche, die mit Acetaldehyd ausgeführt wurden, zeigten ein von Anilin insofern abweichendes Verhalten, als das 2-Amino-Pyridin mit dem Acetaldehyd nur in dem einen Sinn reagiert, daß 2-NH₂-Reste mit einem Aldehydrest unter Austritt von Wasser reagieren.

Die Ausbeute war quantitativ. Auch durch Abänderung der verschiedenen Bedingungen war es nicht möglich, die Komponenten in anderer Weise in Reaktion zu bringen.

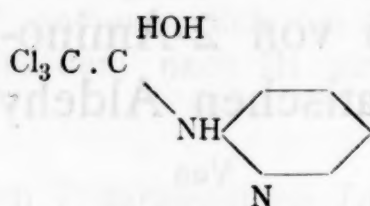
Die gleichen Beobachtungen, wie mit dem Acetaldehyd machten wir beim Propionaldehyd. Auch in diesem Falle war als ausschließliches Reaktionsprodukt ein Kondensationsprodukt aus 1 Molekül Propionaldehyd und 2 Molekül. 2-Amino-Pyridin unter Austritt von 1 Molekül H₂O zu erhalten gewesen.

Erwähnenswert ist, daß die Reaktion dieser Aldehyde mit dem Amino-Pyridin stark exotherm verläuft.

In anderer Weise reagierte das Chloral. Nach den Analyseergebnissen sollte ein Sauerstoffatom in dem Kondensationsprodukt vorhanden sein, und zwar vermutlich als Hydroxylsauerstoff. Um diese Hydroxylgruppe nachzuweisen, versuchten wir die Substanz mit Hilfe von Diazo-Methan in den entsprechenden Methyläther überzuführen. Da dieser Methylierungsversuch ohne Ergebnis verlief, versuchten wir die OH-Gruppe zu acetylieren. Dies gelang uns mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Es bildete sich ein Körper vom Fp. 99·5°.

Es ist also anzunehmen, daß das Chloral mit dem 2-Amino-Pyridin in der Weise reagiert, daß eine Abwanderung eines H-Atoms der NH₂-Gruppe zur Bildung einer OH-Gruppe mit dem Aldehyd-Sauer-

stoffatom stattfindet, so daß dem Reaktionsprodukt folgende Formel zuzuschreiben wäre:



Von den ungesättigten Aldehyden wurde das Akrolein mit 2-Amino-Pyridin umgesetzt. Es reagiert selbst in verdünnter alkoholischer Lösung unter starker Wärmeentwicklung. Das Reaktionsprodukt ist ein amorpher, später glasig erstarrender Körper.

Versuchsteil.

I. 2-Amino-Pyridin und Acetaldehyd.

6 g 2-Amino-Pyridin wurden in wenig absolutem Alkohol aufgelöst. Die Lösung versetzten wir mit 2·8 g Acetaldehyd. Kurz nach dem Vermischen dieser Substanzen erwärmte sich die Lösung von selbst. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde der Kolben noch 30 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Das in Lösung befindliche Reaktionsprodukt färbte sich dabei zunächst schwach gelb bis braun, gleichzeitig nahm es einen eigentümlichen, nicht näher zu beschreibenden Geruch an. Nach dem halbstündigen Erhitzen auf dem Wasserbade und dem darauf folgenden Abkühlen erstarrte der Kolbeninhalt zumeist zu einer krystallinischen Masse. Zur Reinigung wurde die Krystallmasse in Benzol gelöst, nachdem der Alkohol entfernt worden war. Nach dem Behandeln mit Tierkohle filtrierten wir die Lösung. Beim Erkalten fielen aus derselben weiße, nadelförmige Krystalle aus. Nach nochmaligem Umkrystallisieren zeigten sie den Fp. 112·5°.

Eigenschaften: Die Substanz ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol; schwer löslich in Äther, Petroläther, Wasser.

Die Ausbeute war fast quantitativ.

Ergebnis der Analysen:

a) Molekulargewichtsbestimmung:

0·1562 g Substanz.....	0·20°	Gefr.-Pkts.-Ern.....	226 MG gef
0·0616 g „	0·29°	„ „ „	217 MG „
in Benzol.			

Ber. für $C_{12}H_{14}N_4$: MG = 214·22.

b) C-, H-, N-Bestimmung:

Gef.: 67·190% C;	Ber.: 67·260%;
„ 6·42 H;	„ 6·59
„ 26·30 N;	„ 26·14

II. 2-Amino-Pyridin und Propionaldehyd.

Der Propionaldehyd tritt mit dem Aminopyridin unter gleichen Erscheinungen in Reaktion, wie der Acetaldehyd.

Wir verwendeten eine alkoholische Lösung von 8.2 g Amino-Pyridin und trugen in dieselbe 5 g unverdünnten Propionaldehyd ein. Es trat gleich nach dem Vermischen Erwärmung auf, die aber nicht so heftig war wie beim Acetaldehyd. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde der Kolben noch 30 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Abkühlen erstarrte der Kolbeninhalt zu einer schmutzig weißen, krystallinischen Masse. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol zeigte die Substanz den konstanten Fp. von 133.5 bis 134°. Die Ausbeute war fast quantitativ.

Eigenschaften: Das Produkt ist leicht löslich in: Aceton, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, in der Kälte; schwer löslich in Äther, Petroläther, Wasser. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur tritt Zersetzung ein; im Vakuum bei 11 mm ist es bei zirka 120° sublimierbar.

Ergebnis der Analysen:

a) Molekulargewichtsbestimmung:

0.0890 g Substanz.....	0.11 ° Gefr.-Pkts.-Ern.	
0.0445 g »	0.165° » » »	in Benzol.
Gef. MG = 228.6	Ber. für C ₁₃ H ₁₆ N ₄ :	
» MG = 248.3	MG = 228.24.	

b) C-, H-, N-Bestimmung:

Gef.: 68.12 ₀ C;	Ber.: 68.39 ₀ ;
» 7.22 H;	» 7.08
» 24.64 N;	» 24.56

III. 2-Amino-Pyridin und Chloral.

3 g Amino-Pyridin wurden mit 4,6 g Chloral versetzt. Auch dabei trat sehr starke Erwärmung auf, so daß es zweckmäßig war, die Substanzen vorher auf 0° abzukühlen. Nachdem die Hauptreaktion vorbei war, wurde der Kolben 15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen erstarrte das Reaktionsprodukt zu einer schmutziggelben, krystallinischen Masse.

Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther erhielten wir eine Substanz mit dem konstanten Fp. 106.5°.

Das Kondensationsprodukt ist leicht löslich in: Aceton, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Äther; schwer löslich in: Petroläther, — unlöslich in Wasser.

Es sublimiert im Vakuum bei 11 mm und zersetzt sich beim Erhitzen unter normalem Druck.

Ergebnis der Analysen:**a) Molekulargewichtsbestimmung:**

0.0901 g Substanz	0.10°	Gefr.-Pkts.-Ern.
0.0708 g	»	0.17° » » »
0.0336 g	»	0.21° » » » in Benzol.
Gef.: MG = 260			Ber. für $C_7H_7ON_2Cl_3$:
» MG = 273			MG = 241.49.
» MG = 268			

b) C-, H-, N-, Cl-Bestimmung:

Gef.: 35.08% C;	Ber. 34.79%
» 2.23 H;	» 2.15%
» 11.78 N;	» 11.65
» 43.98 Cl;	» 44.04

IV. Acetylierung des Kondensationsproduktes aus Chloral.

1 g des Kondensationsproduktes von 2-Amino-Pyridin und Chloral wurde in einem, mit Steigrohr versehenen Rundkolben mit 4 g Essigsäureanhydrid und der gleichen Menge Natriumacetat zirka 30 Minuten erhitzt. Die Lösung wurde noch warm in Wasser eingegossen, worauf die Säure mit Natriumkarbonat abgestumpft wurde. Durch mehrmaliges Ausschütteln der schwach alkalisch reagierenden Lösung mit Äther, erhielten wir eine braun gefärbte Krystallmasse, welche in organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther, leicht löslich war. Um das Produkt rein zu bekommen, sublimierten wir es im Vakuum bei zirka 100° und 11 mm. Das reine Produkt bildet weiße, kleine Krystalle mit dem Fp. 99.5°.

Ergebnis der Analyse:

Gef.: 37.92% C;	Ber.: 38.11%
» 3.41 H;	» 3.20

Über die Adsorption an Kohle aus zähflüssigen Medien

II. Mitteilung

Von

Georg Weißenberger, Stanislaus Baumgarten und Richard Henke

Aus dem II. chemischen Institut der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. November 1925)

Den Arbeiten dieser Reihe liegt die Aufgabe zugrunde, zu untersuchen, von welchen Gesetzen die Adsorptionsvorgänge an Kohle, die in zähflüssigen Medien beobachtet werden können, beherrscht werden. Die äußere Erscheinung dieser Vorgänge ist in vielen Einzelheiten sehr verschieden von der Adsorption in leichtbeweglichen Flüssigkeiten und gibt daher zu manchen Unklarheiten Anlaß. Sie ist aber eben durch ihre vom gewöhnlichen Bild abweichende Form geeignet, an ihr unbekannte Zusammenhänge zu studieren und neue Einblicke in die Adsorptionsvorgänge zu gewinnen.

In der ersten Mitteilung über den Gegenstand¹ haben wir über Versuche berichtet, die zur Aufstellung einer neuen Beziehung für die Abhängigkeit der Adsorption von der Zähigkeit führten. Die vorliegende Arbeit ist der näheren Prüfung dieser Beziehung gewidmet. Wir haben einerseits chemisch nahe verwandte Stoffe von verschiedener Zähigkeit, anderseits verschiedene Adsorptiva und endlich auch konzentrierte wässrige Lösungen in den Bereich unserer Untersuchungen einbezogen.

Als Versuchsmaterial dienten:

A. Zähflüssige Medien:

1. *o*-Methylzyklohexanol, beigestellt von der J. D. Riedel A. G., Rodleben bei Roßlau, Anhalt. Sp. G. 0·931, Zähigkeit 27·31.
2. *m*-Methylzyklohexanol, aus gleicher Quelle stammend, sp. G. 0·921, Zähigkeit 29·82.
3. *p*-Methylzyklohexanol, ebenso, sp. G. 0·919, Zähigkeit 39·75.
4. Ölsäure, reinst, frei von Linolsäure, von E. Merk, Darmstadt.
5. Milchsäure, razemisch, 90₀ig, von der gleichen Firma, sp. G. 1·210, Zähigkeit 72·06.
6. Rohrzuckerlösung, hergestellt durch Auflösen von reinstem Merk'schen Rohrzucker, 67₀ig, sp. G. 1·331, Zähigkeit 95·05.

B. Adsorbentien:

1. Sorboid I, beigestellt von der Ges. f. chem. Produktion, Mannheim-Waldhof.
2. Sorboid II, aus der gleichen Quelle stammend.

¹ Sitzungsber. d. W. Akad. [2] 133, Heft 7 und 8 (1924).

3. Sanasorben von Dr. Adler, Wien.

4. Carboraffin von den Farbenfabriken vormals F. Bayer & Co., Leverkusen.

C. Adsorptiva:

1. Jod, reinst, von E. Merk.

2. Sudan II von Dr. G. Grübler, Leipzig.

Das Bestreben ging dahin, die Untersuchungsmethode zu verfeinern und sie so auszugestalten, daß sie sich für genaue Messungen in sehr kleinen Volumina eignet. Mitbestimmend hierfür war der Umstand, daß aktive Kohle bei völlig gleicher chemischer Zusammensetzung, wenn sie aus verschiedenen Herstellungsoperationen stammt, selbst bei gleichartig geübtem Verfahren gewisse Unterschiede aufweisen kann, die in den morphologischen, topochemischen Eigenschaften der Kohle ihre Ursache haben. Verschiedene Originalpackungen der gleichen Kohlensorte zeigen kleine, aber bei genauen Messungen immerhin ins Gewicht fallende Unterschiede. Es war daher wünschenswert, für eine Versuchsreihe mit der gleichen Kohlenprobe auszukommen, ohne sie wechseln zu müssen und daher mußte man trachten, nur wenig Material für eine Untersuchung zu verbrauchen.

Als das kleinste, noch bequem zu handhabende Volumen erwiesen sich nach längeren Versuchen schließlich 5 cm^3 . Um mit dieser Menge auszukommen, mußten wir uns Mikroapparate bauen, die sich gut bewährt haben. Zum Schütteln dienten Fläschchen, die auf 5 cm^3 bei 18° geeicht waren, als Meßgefäße Standgläschen von 1 und 2 cm^3 Inhalt. Die Büretten für die Titrationsen hatten 2 cm^3 Inhalt und eine Teilung in $\frac{1}{100}\text{ cm}^3$; man konnte also die $\frac{1}{1000}\text{ cm}^3$ noch schätzen. Wir konnten auf diese Weise den Substanzverbrauch gegenüber der Arbeitsmethode, wie sie in der ersten Mitteilung beschrieben ist, auf ein Zehntel herabdrücken, während gleichzeitig die Genauigkeit erheblich stieg. Zum Titrieren wurde immer 1 cm^3 verwendet. Da man stets Parallelproben schüttelte und von jeder Probe 2 bis 3 aliquote Teile titrierte, stellen die erhaltenen Zahlenwerte das Mittel aus 4 bis 6 Einzelbestimmungen vor. Um beim Titrieren an der Bürette kleine Tropfen zu erzeugen, benützten wir den Kunstgriff, in das Titrierkölbchen einige Tropfen Alkohol, Benzol oder Äther einzubringen. Der aufsteigende Dampf setzt die Oberflächenspannung der austretenden Flüssigkeit durch Auflösung in der Oberfläche herab und man erzielt ein Tropfenvolumen von 0.010 bis 0.015 cm^3 .

Zum Filtrieren wurden quantitative Filter (Schleicher und Schüll, Blauband) verwendet. Die Adsorption am Filter wurde immer bestimmt, doch war sie in allen Fällen so klein, daß sie in den Berechnungen nicht berücksichtigt wurde.

Da die Viskositätsmessungen eine wichtige Grundlage für die Prüfung der eingangs erwähnten Beziehungen darstellen, wurde getrachtet, sie besonders sorgfältig durchzuführen und die möglichen Fehlergrenzen zu ermitteln. Eingehende Untersuchungen an den

zähflüssigen Medien zeigten, daß man die Ergebnisse von Messungen mit Viskosimetern, die einen Wasserwert von etwa 20 bis 60 Sekunden, ohne Bedenken miteinander vergleichen und eventuell einen Mittelwert aus den verschiedenen Bestimmungen nehmen kann. Verwendet man aber Viskosimeter mit besonders weiten Kapillaren, etwa mit einem Wasserwert von 10 Sekunden, so ist ein Vergleich dieser Werte mit denen, die aus Messungen an Viskosimetern mit engen Kapillaren resultieren, nicht zulässig. Es gibt also einen Grenzwert für die Kapillarenweite, der nicht überschritten werden darf.

Tabelle 1.

Viskosimeter	Wasserwert	<i>o</i> -Methyl- zyklohexanol	<i>m</i> -Methyl- zyklohexanol	<i>p</i> -Methyl- zyklohexanol
1	21·40	27·13	29·76	39·29
2	23·54	27·18	29·62	39·47
3	25·60	27·75	30·36	40·51
4	27·92	27·67	30·24	40·07
5	52·18	26·84	29·12	39·43
Mittelwert		$27·31 \pm 0·12$	$29·82 \pm 0·15$	$39·75 \pm 0·15$
Wahrscheinlicher Fehler .		0·40%	0·50%	0·40%

Tabelle 1 zeigt, daß die η -Werte für zähflüssige Medien aus Messungen an Viskosimetern mit verhältnismäßig engen, wenn auch recht verschieden weiten Kapillaren ziemlich gut miteinander übereinstimmen.

Tabelle 2.

Viskosimeter	Wasserwert	<i>o</i> -Methyl- zyklohexanol	<i>m</i> -Methyl- zyklohexanol	<i>p</i> -Methyl- zyklohexanol
6	8·8	20·97	22·50	29·67
7	7·1	18·11	19·42	24·81

Ganz anders ist es bei den Werten aus Messungen an Viskosimetern mit relativ weiten Kapillaren. Wiewohl die Wasserwerte der in Tabelle 2 angeführten Instrumente sehr nahe beieinanderliegen, weichen die Ergebnisse der Messung zäher Medien dennoch beträchtlich voneinander und von den richtigen Werten ab.

Tabelle 3.

Viskosimeter	7	8
Wasserwert	7·1	42·9
Glyzerin 940 ₀ ig	348·2	735·8
Phosphorsäure 980 ₀ ig	53·55	83·32
Rohrzuckerlösung 670 ₀ ig ..	95·05	145·4
Ölsäure	23·53	36·32
Milchsäure 900 ₀ ig	72·06	110·2

Wie groß die Abweichungen und damit die Fehler werden können, wenn man diese Beobachtungen vernachlässigt, zeigt Tabelle 3, welche die Messungsergebnisse einiger zähflüssiger Medien an zwei Instrumenten wiedergibt, von denen das eine eine enge, das andere eine weite Kapillare besitzt.

Es ergibt sich somit, daß die relative Viskosität zähflüssiger Medien nur bis zu gewissen Grenzen von der Kapillarenweite unabhängig ist. Werden die Kapillaren zu weit gewählt, so sinkt der erhaltene Wert mit zunehmendem Kapillarendurchmesser. Die Art dieser Abhängigkeit haben wir nicht festgestellt, doch ist es sicher, daß sie nicht linear ist. Die Ursache dieser Erscheinung ist darin zu suchen, daß von einer bestimmten Kapillarenweite an, die im Falle der hier untersuchten Systeme etwa beim Wasserwert 10 liegt, deutliche Wirbel entstehen, welche den Durchfluß der Flüssigkeit durch die Kapillare fördern.¹

Um Fehler möglichst auszuschließen, haben wir daher jedes System mit zwei Viskosimetern, deren Kapillarenweite unterhalb des Schwellenwertes gelegen war, gemessen und eventuell Mittelwerte verwendet. Der durchschnittliche wahrscheinliche Fehler konnte so auf 0·5% herabgedrückt werden.

Nichtsdestoweniger waren wir bei den sehr zähflüssigen Medien, der Rohrzuckerlösung und der Milchsäure, dennoch gezwungen, Viskosimeter mit weiten Kapillaren anzuwenden und durch Anbringung geeigneter Korrekturen aus den unmittelbar erhaltenen Resultaten auf die richtigen Werte zu extrapolieren. Es zeigte sich nämlich, daß bei den langen Abflußzeiten, welche diese Systeme in den anderen Instrumenten beanspruchten, sich bereits die Fehler der Stoppuhr und ähnliche Einflüsse so beträchtlich geltend machten, daß die Ergebnisse der verschiedenen wiederholten Messungen große Abweichungen aufwiesen. Wir wählten demnach für die Durchführung der Hauptversuche folgende Instrumente:

Für die 3 Methylzyklohexanole Viskosimeter	9 ² und 2
> > Ölsäure Viskosimeter	8 > 5
> > Milchsäure und die Rohrzuckerlösung Viskosimeter. 7	> 10 ³

Sämtliche Messungen wurden bei 18° durchgeführt. Beim Arbeiten mit Jod wurden soweit als möglich Gefäße aus braunem Glas verwendet. Bevor ein Medium einer systematischen Untersuchung unterworfen wurde, mußte durch Vorversuche ermittelt werden, ob die mit ihm hergestellten Systeme sich überhaupt für diese Messungen eignen. Zu diesem Zweck sind für jedes Medium folgende Vorversuche angestellt worden:

¹ Zu ähnlichen Ergebnissen gelangt R. Auerbach, Koll. Zeitschr. 36, Erg. Bd. 252 (1925).

² Wasserwert 25·2 Sekunden.

3 > 7·3 >

a) Man überzeugte sich, ob das Adsorptiv in der gegebenen Flüssigkeit seine Konzentration beibehält. In regelmäßigen Zeitabständen wurde daher der Titer nachgestellt.

b) Für jedes Medium war eine leichtbewegliche Flüssigkeit zu suchen, die sich mit dem gegebenen Medium ohne Volumveränderung mischt. Bei diesen Feststellungen bediente man sich aufeinandergestellter Pipetten, genau geeichter Meßzylinder und zur Bestimmung der Dichte eines sehr empfindlichen, doppelwandigen Pyknometers.

c) Man ermittelte die Zeit, welche notwendig ist, damit sich unter sonst gleichen Umständen das Adsorptionsgleichgewicht einstellt. Um zu erkennen, ob es sich um definierte Gleichgewichtszustände handelt, wurde die Einstellung stets von zwei Seiten vorgenommen.

d) Für jedes Medium wurde die Adsorption am Filterpapier bestimmt.

Die Ergebnisse der Vorversuche lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Das *o*-Methylzyklohexanol veränderte seinen Jodtiter im Laufe der Untersuchung nicht. Als leichtbewegliche Flüssigkeit, die beim Mischen mit *o*-Methylzyklohexanol keine Volumveränderung hervorruft, erwies sich Äthylalkohol geeignet. Es wurde ermittelt, daß sich das Adsorptionsgleichgewicht in dem System *o*-Methylzyklohexanol-Jod-Sorboid I nach etwa 3 Stunden einstellt, wie nachstehende Tabelle zeigt.

Tabelle 4.

$$m = 0.03992, y' = 0.007156.$$

t	90	120	150	180	210
$\frac{x'}{m}$	0.0563	0.0615	0.0635	0.0637	0.0636

In dieser und den folgenden Tabellen bedeutet m die Menge des Adsorbens in Gramm, welche auf 1 Kubikzentimeter Flüssigkeit entfällt, also bei unserer Arbeitsmethode ein Fünftel der Einwage; x' ist die adsorbierte Menge in Gramm per 1 Kubikzentimeter Lösung; y' gibt die anfangs vorhandene Menge des Adsorptivs in 1 Kubikzentimeter Lösung an, also den Titer, ebenfalls in Gramm ausgedrückt. Die Zeit t ist in Minuten angegeben.

Die Versuche lehrten weiter, daß sich das Gleichgewicht in derselben Weise auch von der anderen Seite erreichen läßt. Die Adsorption am Filter ist unmerklich klein.

m-Methylzyklohexanol behält seinen Jodtiter bei. Mit Äthylalkohol ist es ohne Volumänderung mischbar, das Gleichgewicht stellt sich schon nach etwa 90 Minuten ein (Tabelle 5) und ist von beiden Seiten her erreichbar. Die Adsorption am Filter kann vernachlässigt werden.

Tabelle 5.

$$m = 0.02236, y' = 0.008190.$$

t	60	90	120	150
$\frac{x'}{m}$	0.1285	0.1301	0.1303	0.1303

p-Methylzyklohexanol wies einen geringen, aber stetigen Rückgang seines Jodtitors auf. Die Abnahme betrug etwa 2% in 24 Stunden. Bei allen Versuchen mit dieser Substanz wurde das Resultat daher mit Blindproben verglichen und entsprechend korrigiert. Mit Alkohol tritt keine Volumsänderung ein. Die Adsorption am Filter ist klein. Das von beiden Seiten einstellbare Gleichgewicht wird nach etwa 240 Minuten erreicht (Tabelle 6).

Tabelle 6.

$$m = 0.01990, y' = 0.003141.$$

t	60	120	180	240	300
$\frac{x'}{m}$	0.0850	0.0888	0.0903	0.0905	0.0904

Ölsäure reagiert mit Jod, man kann daher nicht mit diesem Adsorptiv arbeiten. Dies gab die gewünschte Gelegenheit, ein anderes Adsorptiv heranzuziehen und wir wählten einen fettlöslichen organischen Farbstoff, Sudan II, ein Xylidin-azo- β -Naphtol. Die analytische Bestimmung des Farbstoffs geschah durch Reduktion mit Titantrichlorid¹ in salzsaurer, alkoholischer Lösung unter Luftabschluß im Kohlensäurestrom unter Erwärmen.

Die Vorversuche zeigten, daß die Einstellung des Gleichgewichtes auch in diesem System von beiden Seiten her erfolgt. Die erforderliche Zeit zur Einstellung beträgt ungefähr 240 Minuten (Tabelle 7).

Tabelle 7.

$$m = 0.04000, y' = 0.003770.$$

t	60	120	180	240	300
$\frac{x'}{m}$	0.0181	0.0260	0.0288	0.0308	0.0308

Der Titer der Lösung hält sich unverändert. Am Filter tritt keine meßbare Adsorption ein. Als leichtbewegliche Flüssigkeit, die sich ohne Volumänderung mit Ölsäure mischt, wurde Benzol festgestellt.

Die beiden folgenden Systeme unterscheiden sich von den vorhergehenden nur insoweit, als sie gewissermaßen nicht über das

¹ E. Knecht, Ber. 1903, p. 166.

ganze Konzentrationsgebiet auszumessen waren. Ein kleines Stück zu Anfang des Gebietes fehlt, da man nicht imstande ist, das Medium vollkommen frei von der Verdünnungsflüssigkeit zu messen. Milchsäure haben wir 90%ig verwendet und schon in dieser Konzentration ist die Zähigkeit außerordentlich hoch. Da man nun feststellte, daß Wasser sich ohne Volumänderung mit Milchsäure mischt und daher diesen Stoff als Verdünnungsmittel wählte, so bedeutet die Tatsache, daß wir bei unseren Messungen von 90%iger Milchsäure ausgingen, nichts anderes, als daß ein Stückchen der Kurve, von 0 bis 10% Wasserzusatz, unausgemessen blieb. Dies gilt, soweit die Messungen die Nachprüfung unserer Hyperbelgleichung betreffen. In bezug auf die Untersuchung des Adsorptionsverlaufes selbst (Isotherme und $\lambda = \text{Formel}$) ist natürlich zu berücksichtigen, daß das System neben Milchsäure und Jod auch Wasser enthält. Ähnliches gilt für die Rohrzuckerlösung, nur mit dem Unterschied, daß hier ein Gebiet von 0 bis 33% Wassergehalt der Messung unzugänglich ist.

Der Titer der Jod-Milchsäurelösung bleibt konstant. Im System Jod-Milchsäure-Sorbid I stellt sich das Adsorptionsgleichgewicht nach rund 240 Minuten ein (Tabelle 8).

Tabelle 8.

$$m = 0.02460, y' = 0.001903.$$

t	60	120	180	240	300
$\frac{x'}{m}$	0.0215	0.0328	0.0364	0.0373	0.0373

Am Filter ist keine meßbare Adsorption festzustellen.

Auch der Jodtiter der Rohrzuckerlösung zeigt sich konstant. Am Filter findet keine wesentliche Adsorption statt. Das Gleichgewicht wird schon nach 90 Minuten erreicht (Tabelle 9), was bei der großen Viskosität des Systems auffällig ist.

Tabelle 9.

$$m = 0.00990, y' = 0.01082.$$

t	30	60	90	120	180
$\frac{x'}{m}$	0.658	0.663	0.665	0.665	0.665

Zwischen der Zähigkeit eines Mediums und der Geschwindigkeit, mit der sich das Adsorptionsgleichgewicht in ihm einstellt, besteht kein einfacher Zusammenhang. Die Zähigkeit ist zweifellos der wichtigste Faktor für diese Geschwindigkeit, es spielt jedoch auch der chemische Charakter des Mediums eine Rolle. Deutlich tritt dies bei der Rohrzuckerlösung hervor, in welcher die Einstellung trotz

eines η -Wertes von 95·05 in etwa 90 Minuten stattfindet, während derselbe Vorgang beim *o*-Methylzyklohexanol ($\eta = 27\cdot31$) die doppelte Zeit erfordert. Aus der Rohrzuckerlösung nimmt die Kohle außerdem in der kürzeren Zeit weit mehr Jod auf ($\frac{x'}{m} = 0\cdot665$) als aus *o*-Methylzyklohexanol ($\frac{x'}{m} = 0\cdot0636$). Wir kommen weiter unten auf diesen Umstand nochmals zurück und werden ihn auch zu erklären versuchen.

Betrachtet man ein einzelnes zähflüssiges Medium und verfolgt die Einstellungszeit τ in ihrer Abhängigkeit von der Viskosität bei fortschreitender Verdünnung, so zeigt sich eine strenge, gesetzmäßige Beziehung zwischen den beiden Größen. Dies geht z. B. aus Tabelle 10 hervor, welche die Werte für η und τ im System *m*-Methylzyklohexanol-Jod-Äthylalkohol-Sorboid I über das ganze Konzentrationsgebiet enthält.

Tabelle 10.

$$m = 0\cdot01992, x' = 0\cdot004903.$$

η	31·25	20·32	9·42	1·38
τ	90	30	15	10

Wenn man diese Werte in ein Koordinatensystem einträgt, erhält man eine regelmäßige Kurve. Innerhalb eines jeden Systems ist also τ nur von η abhängig. Dies stimmt mit der Vorstellung überein, die wir uns von dem Adsorptionsvorgang in zähflüssigen Medien machen und die wir in der 1. Mitteilung entwickelt haben.

An dieser Stelle seien auch einige Versuche mit einem zähflüssigen Medium erwähnt, das nachher nicht zu den Hauptversuchen herangezogen wurde. Wir hatten die Absicht, auch das Verhalten der syrupösen Phosphorsäure zu untersuchen und verwendeten zu den Vorversuchen eine 98%ige Lösung vom sp. G. 1·750, die bereits in Tabelle 3 angeführt ist. Da der Verdacht bestand, daß Kohle durch die Einwirkung der Phosphorsäure in ihrer Adsorptionskraft geschädigt wird, wurden Proben der Kohle nach mehrstündiger Behandlung mit Phosphorsäure auf ihren Titer geprüft. Es zeigte sich jedoch, daß die Adsorptionskraft völlig unverändert bleibt. Dagegen ist ein anderer Umstand der Untersuchung des Systems hinderlich. Jod löst sich in Phosphorsäure so wenig auf, daß die Bestimmung von c , der Endkonzentration des Adsorptivs, fast unmöglich wird. Wir gingen auf Farbstoffe über und stellten fest, daß dieselben, soweit wir sie untersuchten (Methylviolett, Fuchsin und Malachitgrün) von Phosphorsäure angegriffen wurden. Am besten hielt sich noch Methylenblau B extra von E. de Haën, aber auch dieser Farbstoff war so veränderlich, daß seine Titration mit Titantrichlorid nach

Knecht¹ nicht zu brauchbaren Resultaten führte. Wir versuchten nun, Chromsäureanhydrid als Adsorptiv zu benützen und wegen der durch die Chromsäure bedingten Zerstörung der Kohle als Adsorbens Kieselsäuregel einzuführen. Dieses System erwies sich als geeignet, wurde aber, als außerhalb des Rahmens dieser Untersuchung liegend, nicht weiter verfolgt.

Die nachstehenden Tabellen geben nun die Messungen wieder, welche der Ermittlung der Adsorptionsisothermen dienen. Im Kopf der Tabelle sind die in bekannter Weise errechneten Konstanten angeführt, in der letzten Zahlenreihe der Unterschied zwischen den Ergebnissen der Rechnung und denen des Experiments in Prozenten. c' ist die Endkonzentration des Adsorptivs in Grammen pro 1 cm^3 Lösung, x stellt die adsorbierte Menge in Millimolen pro Kubikzentimeter dar. Als Adsorbens diente durchwegs Sorboid I.

Ein Blick auf die Tabellen zeigt, daß die Freundlich'sche Gleichung zweifellos erfüllt ist, trotzdem wir zähe Flüssigkeiten von großer chemischer Verschiedenheit und selbst konzentrierte Lösungen angewendet haben. Die Abweichungen der berechneten von den beobachteten Werten sind im allgemeinen als recht gering zu bezeichnen, insbesondere wenn man bedenkt, welche Schwierigkeiten sich den genauen Messungen in hochviskosen Medien entgegenstellen. Der Unterschied zwischen den Adsorptionsvorgängen in

Tabelle 11.
o-Methylzyklohexanol.

$$y' = 0.007143, \alpha = 63.18, \frac{1}{n} = 1.421.$$

m	c'	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	Δ
0.00483	0.00675	0.358	0.364	— 1.80%
0.00854	0.00642	0.335	0.339	— 1.3
0.01194	0.00616	0.323	0.320	+ 1.0
0.01730	0.00585	0.294	0.298	— 1.4
0.02130	0.00562	0.282	0.281	+ 0.4
0.02532	0.00546	0.261	0.270	— 3.2
0.03370	0.00505	0.245	0.241	+ 1.4
0.03916	0.00484	0.232	0.227	+ 2.0
0.04598	0.00465	0.214	0.215	— 0.4
0.04582	0.00431	0.200	0.193	+ 4.0

¹ Ber. 1905, p. 3319; Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 734 (1913): Z. Bl. 1914, I, p. 1123.

Tabelle 12.

m-Methylzyklohexanol.

$$y' = 0.007714, \alpha = 12.31, \frac{1}{n} = 0.726.$$

<i>m</i>	<i>c'</i>	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	Δ
0.00380	0.00685	0.894	0.894	$\pm 0.00_0$
0.00764	0.00607	0.846	0.819	— 3.2
0.01152	0.00555	0.739	0.768	+ 4.0
0.01572	0.00494	0.696	0.405	+ 1.2
0.02084	0.00439	0.629	0.647	+ 3.0
0.02402	0.00407	0.598	0.612	+ 2.4
0.03172	0.00336	0.541	0.533	— 1.5
0.03552	0.00306	0.516	0.498	— 3.5
0.03998	0.00282	0.482	0.469	— 2.7

Tabelle 13.

p-Methylzyklohexanol.

$$y' = 0.003153, \alpha = 6.210, \frac{1}{n} = 0.545.$$

<i>m</i>	<i>c'</i>	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	Δ
0.00592	0.00242	0.487	0.492	— 1.10 ₀
0.00790	0.00221	0.472	0.468	+ 0.8
0.00994	0.00202	0.447	0.446	+ 0.2
0.01140	0.00190	0.432	0.432	+ 0.1
0.01272	0.00179	0.421	0.418	+ 0.7
0.01390	0.00170	0.412	0.406	+ 1.4
0.01566	0.00160	0.390	0.393	— 0.7
0.01800	0.00145	0.372	0.373	— 0.3
0.01980	0.00136	0.356	0.360	— 1.0
0.02198	0.00125	0.342	0.343	— 0.2

Tabelle 14.

Ölsäure.

$$y' = 0.003770, \alpha = 3.404, \frac{1}{n} = 0.379.$$

<i>m</i>	<i>c'</i>	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	Δ
0.00468	0.00302	0.583	0.615	— 5.10 ₀
0.00804	0.00254	0.556	0.576	— 3.4
0.01218	0.00201	0.523	0.527	— 0.9
0.01658	0.00161	0.473	0.484	— 2.

(Zu Tabelle 14.)

m	c'	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	Δ
0.01970	0.00127	0.460	0.443	+ 4.00%
0.02266	0.00101	0.441	0.406	+ 8.5
0.02798	0.00079	0.386	0.370	+ 4.4
0.03200	0.00065	0.353	0.344	+ 2.4
0.03786	0.00052	0.311	0.316	- 1.5
0.04414	0.00040	0.276	0.286	- 3.4

Tabelle 15.

Milchsäure.

$$y' = 0.001906, \alpha = 12.62, \frac{1}{n} = 0.765.$$

m	c'	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	Δ
0.00592	0.00160	0.202	0.213	- 5.00%
0.01000	0.00142	0.192	0.194	- 0.9
0.01394	0.00126	0.183	0.177	+ 3.7
0.01802	0.00116	0.163	0.166	- 1.6
0.02462	0.00099	0.146	0.147	- 0.4
0.03190	0.00084	0.132	0.130	+ 1.3
0.03914	0.00072	0.120	0.115	+ 5.0
0.04778	0.00064	0.105	0.105	- 0.4

Tabelle 16.

Rohrzuckerlösung.

$$y' = 0.01201, \alpha = 14.73, \frac{1}{n} = 0.681.$$

m	c'	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	Δ
0.00208	0.00930	5.141	5.068	+ 1.40%
0.00356	0.00782	4.632	4.507	+ 2.7
0.00594	0.00625	3.817	3.869	- 1.3
0.00796	0.00518	3.382	3.402	- 0.6
0.00996	0.00445	2.991	3.068	- 2.5
0.01220	0.00367	2.693	2.693	- 0.0
0.01398	0.00311	2.508	2.406	+ 4.3
0.01880	0.00250	1.993	2.073	- 3.8
0.02264	0.00202	1.739	1.792	- 3.0
0.03208	0.00125	1.322	1.291	+ 2.4

zähflüssigen Medien gegenüber denen in leichtflüssigen besteht somit nur darin, daß sich in jenen das Adsorptionsgleichgewicht viel langsamer einstellt und daß pro Gewichtseinheit das Adsorbens weit weniger vom Adsorptiv festgehalten wird. Qualitativ spielt sich aber der Adsorptionsvorgang in beiden Fällen identisch ab.

Zwischen der Größe der Adsorption und der Zähflüssigkeit besteht kein einfacher Zusammenhang, wenn man chemisch verschiedene Stoffe vergleicht. Dies geht deutlich aus der nachfolgenden Zusammenstellung hervor.

Tabelle 17.

	η	y'	τ	$\frac{x'}{m}$
<i>o</i> -Methylzyklohexanol	27·31	0·007156	180	0·0636
<i>m</i> - "	29·82	0·008190	90	0·1303
<i>p</i> - "	39·75	0·003141	240	0·0904
Ölsäure	36·32	0·003770	240	0·0308
Milchsäure	72·06	0·001903	240	0·0373
Rohrzuckerlösung	95·05	0·01082	90	0·665

Dies spricht neuerdings für unsere Annahme, daß die Adsorption in zähflüssigen Medien vom chemischen Charakter des Mediums maßgeblich beeinflußt wird. Noch klarer tritt der Umstand hervor, wenn man nahe verwandte Substanzen betrachtet, wie z. B. die drei Methylzyklohexanole (Tabelle 18).

Tabelle 18.

	α	$\frac{1}{n}$
<i>o</i> -Methylzyklohexanol	63·18	1·421
<i>m</i> - "	12·31	0·726
<i>p</i> - "	6·21	0·545

Die Adsorptionskonstanten α und $\frac{1}{n}$ dieser drei Stoffe verändern sich regelmäßig und parallel mit der chemischen Konstitution. Die Adsorption aus Ölsäure ist sehr gering, wiewohl sonst Farbstoffe stark adsorbiert werden. Die ungesättigte Ölsäure dürfte demnach die Oberfläche der aktiven Kohle beträchtlich in Anspruch nehmen und die vorhandenen Restfelder weitgehend besetzen.

Auch aus Milchsäure ist die Adsorption nicht bedeutend, wiewohl etwas größer als aus Ölsäure. Hingegen ist die Adsorption aus Rohrzuckerlösung, wie bereits erwähnt, sehr stark. Die Ursache liegt wahrscheinlich darin, daß Rohrzucker selbst aus konzentrierten Lösungen nur sehr wenig an die Kohlenoberfläche tritt. H. Freundlich¹ hat bereits beobachtet, daß Rohrzucker aus wässrigen

¹ Zeitschr. f. phys. Chem. 57, 407 (1907).

Lösungen schwach adsorbiert wird; er schreibt diese Erscheinung der hemmenden Wirkung der angehäuften Hydroxylgruppen zu. P. Rona und L. Michaelis¹ und später G. Wiegner² maßen die Adsorption an Kohle aus 0·5 bis 1·0%igen und aus 15%igen Lösungen und fanden, daß sie recht klein ist. Wir haben festgestellt, daß diese Verhältnisse auch in hochkonzentrierten Lösungen bestehen bleiben. Proben von 67%iger Rohruckerlösung, die 24 Stunden mit aktiver Kohle geschüttelt worden waren, wurden filtriert und nach der Inversion mit Kaliumpermanganat titriert. Es ergab sich, daß die Konzentration praktisch unverändert bleibt. Die Adsorption von Rohrucker an Kohle ist daher auch in hochkonzentrierten Lösungen nur gering, die Oberfläche der Kohle wird demnach selbst in solchen Lösungen zu einem großen Teil von Wassermolekülen besetzt sein. Dort erfolgt aber ein leichter Durchtritt von Jod und die Adsorption ist nicht nur hoch, sondern die Geschwindigkeit ist auch groß, mit der sich das Gleichgewicht einstellt.

Für die Erkenntnis der Vorgänge, welche sich bei der Adsorption aus zähflüssigen Medien abspielen, ist es wichtig, zu wissen, ob die relative Adsorptionskraft durch das Medium beeinflusst wird. Wir bestimmten zu diesem Zweck an vier verschiedenen Kohlenarten die Adsorption von Jod aus wässrigen Lösungen und verglichen sie mit der Adsorption aus einem willkürlich gewählten zähflüssigen Medium, dem *p*-Methylzyklohexanol.

Tabelle 19.

$$m = 0\cdot0600, y' = 0\cdot02523.$$

Kohlensorte	$\left(\frac{x'}{m}\right)_\tau$
Sorboid II	1·94
Carboraffin	1·71
Sorboid I	1·52
Sanasorben	1·34

Die Kohlen sind in der Reihenfolge angeordnet, welche sich aus der Adsorptionskraft in wässriger Lösung ergibt. Es wurde nun die Adsorption in *p*-Methylzyklohexanol untersucht, wobei $y' = 0\cdot003083$ war.

Wenn man die Werte von $\frac{x}{m}$ aus den Tabellen 12, 20, 21 und 22 vergleicht, so erkennt man, daß der Gang nicht derselbe ist. Während in wässriger Lösung die Adsorptionskraft für Jod bei Sorboid I am größten ist, trifft dies in *p*-Methylzyklohexanol für Carboraffin zu. Die spezifische Adsorptionskraft einer Kohle hängt

¹ Biochem. Zeitschr. 16, 489 (1908); Koll. Zeitschr. 4, 18 (1908).

² Koll. Zeitschr. 8, 127 (1911).

Tabelle 20.

Sorboïd II.

$$\alpha = 15.55, \frac{1}{n} = 0.635.$$

m	c'	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	Δ
0.00394	0.00230	0.783	0.784	+ 0.10 ₀
0.00600	0.00194	0.748	0.705	+ 6.2
0.00800	0.00179	0.638	0.668	- 4.6
0.00998	0.00159	0.590	0.620	- 5.0
0.01194	0.00141	0.552	0.575	- 4.1
0.01390	0.00123	0.525	0.527	- 0.4
0.01596	0.00109	0.492	0.489	+ 0.7
0.01796	0.00097	0.463	0.455	+ 1.8
0.01994	0.00084	0.443	0.414	+ 7.0

Tabelle 21.

Carboraffin.

$$\alpha = 4.31, \frac{1}{n} = 0.328.$$

m	c'	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	Δ
0.00194	0.00257	1.052	0.956	+ 10.10 ₀
0.00400	0.00217	0.897	0.905	- 0.9
0.00600	0.00178	0.857	0.847	+ 1.1
0.00796	0.00158	0.743	0.816	- 9.0
0.01002	0.00128	0.710	0.760	- 6.6
0.01200	0.00111	0.646	0.727	- 11.2
0.01400	0.00091	0.611	0.680	- 10.1
0.01590	0.00070	0.591	0.624	- 5.3
0.01792	0.00051	0.567	0.561	+ 0.9
0.02000	0.00036	0.536	0.504	+ 6.3
0.02200	0.00022	0.512	0.430	+ 19.0
0.02402	0.00018	0.477	0.399	+ 19.4

also von der chemischen Natur des Mediums ab, aus dem adsorbiert wird. Dies ist wieder ein Beweis für die Annahme, daß bei der Adsorption aus zähflüssigen Medien auch das Medium in eine Beziehung zur Kohlenoberfläche tritt.

Bemerkenswert ist auch der Umstand, daß die Reihenfolge der Wirksamkeit der vier Kohlen in *p*-Methylzyklohexanol gerade umgekehrt ist, wie die Reihenfolge ihrer Adsorptionskraft aus wässriger Lösung. Man kann sich etwa vorstellen, daß die je nach der Herstellungsart der Kohle verschiedenen Restfelder an der Oberfläche

Tabelle 22.

Sanasorben.

$$\alpha = 6.97, \frac{1}{n} = 0.535.$$

Δ	m	c'	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	Δ
0.10%	0.00398	0.00247	0.608	0.585	+ 3.90%
6.2	0.00596	0.00224	0.555	0.556	— 0.2
4.6	0.00800	0.00206	0.504	0.532	— 5.2
5.0	0.00992	0.00185	0.489	0.502	— 2.7
4.1	0.01190	0.00168	0.465	0.476	— 2.2
0.4	0.01390	0.00150	0.448	0.449	— 0.2
0.7	0.01598	0.00137	0.422	0.428	— 1.5
1.8	0.01792	0.00121	0.412	0.399	+ 3.1
7.0	0.01994	0.00107	0.397	0.375	+ 5.7

der Kohle eine geringe Verwandtschaft zu Wasser, hingegen eine größere zu Jod haben. Infolgedessen werden aus wässriger Lösung verhältnismäßig wenig Wassermoleküle und mehr Jodmoleküle angelagert, woraus sich das Bild der Tabelle 19 ergibt. Bezüglich *p*-Methylzyklohexanol besitzt das Restfeld jedoch eine größere Anziehungskraft als gegenüber Jod und daher wird die Oberfläche von den Komplexen dieses Stoffes dichter als von Jod besetzt. Dadurch kann sich aber die Reihenfolge der Wirksamkeit der Kohlen umkehren.

Für die Berechnung der Adsorptionsgröße hat H. Freundlich die bekannte λ -Formel abgeleitet.¹ Die Formel hat sich in vielen Fällen bewährt, es sind aber auch Systeme bekanntgeworden, wo ihre Anwendung nicht zu befriedigenden Resultaten führte. Für unsere Vorstellung vom Adsorptionsvorgang in zähflüssigen Medien war es von Bedeutung, die Gültigkeit der Gleichung an unserem Versuchsmaterial zu prüfen und es folgen daher die Ergebnisse der betreffenden Messungen in tabellarischer Anordnung. c bedeutet die Endkonzentration in Millimol pro Liter, y den Titer in den gleichen Bezugseinheiten.

Tabelle 23.

o-Methylzyklohexanol.

$$y = 28.14.$$

m	c	λ
0.00438	27.6	13.1
0.00854	25.3	12.5
0.01194	24.3	12.4

Tabelle 24.

m-Methylzyklohexanol.

$$y = 30.39.$$

m	c	λ
0.00380	27.0	31.1
0.00764	23.9	31.2
0.01152	21.9	28.5

¹ Zeitschr. f. phys. Chem. 57, 388 (1907).

(Zu Tabelle 23.)

m	c	λ
0·01730	23·0	11·5
0·02130	22·1	11·3
0·02532	21·5	10·6
0·03370	19·9	10·3
0·03916	19·1	9·9
0·04598	18·3	9·3
0·05582	17·0	9·0

(Zu Tabelle 24.)

m	c	λ
0·01572	19·5	28·4
0·02084	17·3	27·0
0·02402	16·0	26·6
0·03172	13·2	26·2
0·03552	12·1	26·0
0·03998	11·1	25·1

Tabelle 25.

p-Methylzyklohexanol.
 $\gamma = 12·43.$

m	c	λ
0·00592	9·54	44·5
0·00790	8·70	45·1
0·00994	7·98	44·5
0·01140	7·50	44·3
0·01272	7·07	44·3
0·01390	6·70	44·4
0·01566	6·32	43·2
0·01800	5·73	43·0
0·01980	5·37	42·3
0·02198	4·91	42·2

Tabelle 26.

Ölsäure.
 $\gamma = 13·65.$

m	c	λ
0·00468	10·92	47·6
0·00804	9·18	49·3
0·01218	7·29	51·5
0·01658	5·82	51·4
0·01970	4·59	55·3
0·02266	3·66	58·0
0·02798	2·85	55·9
0·03200	2·37	54·7
0·03786	1·88	52·3
0·04414	1·45	50·7

Tabelle 27.

Milchsäure.
 $\gamma = 7·507.$

m	c	λ
0·00592	6·32	29·2
0·01000	5·59	29·5
0·01394	4·95	29·8
0·01802	4·57	27·6
0·02462	3·90	26·6
0·03190	3·31	25·6
0·03914	2·82	25·0
0·04778	2·51	22·9

Tabelle 28.

Rohrzuckerlösung.
 $\gamma = 47·31.$

m	c	λ
0·00208	36·6	123·0
0·00356	30·8	120·2
0·00594	24·6	109·7
0·00796	20·4	105·9
0·00996	17·5	99·6
0·01220	14·5	97·0
0·01398	12·3	96·5
0·01880	9·8	83·4
0·02264	7·9	78·7
0·03208	4·9	70·5

Die Betrachtung der Tabellen zeigt, daß λ im allgemeinen nicht als konstant zu bezeichnen ist, wiewohl eine gewisse Gesetzmäßigkeit nicht verkannt werden kann. Trägt man die Werte in ein logarithmisches Koordinatensystem ein, so ergibt sich, daß die exponentielle

Abhängigkeit der Endkonzentration c von m tatsächlich besteht, nur scheint sie noch von Nebeneinflüssen überdeckt zu sein. Abermals werden wir zur Anschauung geführt, daß die chemischen Eigenschaften des Mediums sich bei der Adsorption geltend machen. Um einen weiteren Beweis dafür zu erhalten, haben wir verschiedene Kohlen in einem willkürlich gewählten Medium geprüft, in *p*-Methylzyklohexanol. γ war in allen Fällen 12·15.

Tabelle 29.

Sorbold II.

m	c	λ
0·00394	9·06	74·3
0·00600	7·66	76·8
0·00800	7·05	68·0
0·00998	6·26	66·4
0·01194	5·56	65·4
0·01390	4·85	66·0
0·01596	4·30	64·9
0·01796	3·84	64·0
0·01994	3·32	65·0

Tabelle 30.

Sanasorben.

m	c	λ
0·00398	9·73	55·8
0·00596	8·84	53·3
0·00800	8·12	50·3
0·00992	7·30	51·3
0·01190	6·61	51·1
0·01390	5·92	51·7
0·01598	5·41	50·5
0·01792	4·76	52·2
0·01994	4·22	53·0

Tabelle 31.

Carboraffin.

m	c	γ
0·00194	10·11	94·7
0·00400	8·56	87·4
0·00600	7·00	91·6
0·00796	6·23	83·7
0·01002	5·03	87·9
0·01200	4·39	84·7
0·01400	3·59	87·0
0·01590	2·75	93·3
0·01792	1·99	100·8
0·02000	1·44	106·7
0·02200	0·89	118·9
0·02402	0·70	118·6

Wir erhalten, wie vorauszusehen, andere Bilder. Während Sorbold I in *p*-Methylzyklohexanol eine leichte Schwankung der Konstante ergab, mit einem geringen fallenden Gang nach steigendem m , zeigt Carboraffin eine beträchtliche Schwankung mit dem entgegengesetzten Gang. Die Werte der beiden andern Kohlen liegen dazwischen. Im übrigen reihen sich die vier verschiedenen Kohlen wieder genau so an, wie wir dies schon weiter oben beobachtet haben.

H. Freundlich hat darauf hingewiesen, daß die Nichtkonstanz der λ -Werte sich in einigen Fällen mit der elektrolytischen Spaltung

des Adsorptivs erklären ließe. Bei den Systemen, die Gegenstand unserer Untersuchung bilden, kommt dies wohl nicht in Frage. Wir sind vielmehr geneigt, anzunehmen, daß die Restfelder an der Oberfläche der Kohle, welche für jede Kohle, je nach dem Herstellungsverfahren, nach dem sie gewonnen ist, verschieden sind, sowohl auf das Medium als auch auf das Adsorptiv wirken. Je nach der chemischen Verwandtschaft zwischen den Restfeldern von Kohle und Adsorptiv, beziehungsweise Medium wird die dargebotene Oberfläche anders besetzt werden. Diese chemischen Vorgänge werden überlagert von den rein physikalischen, die durch die Diffusionsgeschwindigkeit, durch die räumliche Ausdehnung der Molekülkomplexe assoziierter Flüssigkeitsanteile usw. bedingt sind. Sie treten in ihrer Wirksamkeit zurück, wenn Bedingungen geschaffen werden, welche die physikalischen Vorgänge besonders hervorheben. Diesem Umstand ist es zuzuschreiben, daß λ häufig nahe konstant, aber mitunter auch trotz erkennbarer Gesetzmäßigkeit recht schwankend erhalten wird.

Fügt man dem zähflüssigen Medium einen dritten Stoff, ein Verdünnungsmittel zu, so werden die assoziierten Komplexe abgebaut. Dadurch geht auch ein Austausch an der Oberfläche vor sich, da ein neuer Stoff in wachsender Menge hinzukommt und der Vorgang, welcher im Wesen chemischer Natur ist, läßt sich als Funktion der Zähigkeit darstellen, wie wir in der ersten Mitteilung gezeigt haben. Es war von Interesse, die Prüfung dieser Beziehung an einer größeren Zahl von Substanzen zu wiederholen und wir haben daher sechs Systeme in nachstehender Weise untersucht.

Es wurde in der gewählten Zusatzflüssigkeit, welche sich mit dem zähflüssigen Medium ohne Volumänderung mischte, eine Lösung des Adsorptivs hergestellt und durch wiederholte sorgfältige Einstellung auf den gleichen Titer wie die Lösung im zähflüssigen Medium gebracht. Die beiden Lösungen konnten nun in jedem beliebigen Verhältnis gemischt werden, ohne daß eine Veränderung des Titers eintrat. Aus zwei Büretten wurden die verschiedenen Mischungen in Mischzylindern hergestellt und jede Probe wurde auf ihre Zähigkeit, die Adsorptionsverhältnisse und die Dichte geprüft. In den Tabellen bedeutet n den Bruchteil des Gesamtvolumens, welchen das Verdünnungsmittel einnimmt.

Tabelle 32.

o-Methylzyklohexanol—Alkohol.

$$m = 0.01990; j' = 0.007589; \beta = 1.555, \frac{1}{r} = 0.585.$$

n	η	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	Δ
0.0	27.78	0.192	0.194	— 1.00%
0.1	13.46	0.318	0.296	+ 7.5

(Zu Tabelle 32.)

n	η	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	Δ
0.2	8.71	0.401	0.382	+ 5.00%
0.3	5.89	0.477	0.480	— 0.6
0.4	4.27	0.566	0.580	— 2.4
0.5	3.29	0.647	0.674	— 4.0
0.6	2.62	0.726	0.772	— 6.0
0.7	2.16	0.838	0.864	— 3.0
0.8	1.80	0.937	0.960	— 2.0
0.9	1.55	1.077	1.105	— 2.5
1.0	1.38	1.157	1.123	+ 3.0

Tabelle 33.

m-Methylzyklohexanol—Alkohol.

$$m = 0.01992; y' = 0.004903; \beta = 0.939, \frac{1}{r} = 0.359.$$

n	η	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	Δ
0.0	31.25	0.284	0.273	— 4.50%
0.05	20.32	0.321	0.319	— 0.7
0.1	15.72	0.364	0.349	— 4.2
0.2	9.42	0.423	0.420	— 0.9
0.3	6.36	0.501	0.483	— 3.9
0.4	4.46	0.552	0.549	— 0.6
0.5	3.43	0.610	0.603	— 1.2
0.6	2.70	0.650	0.657	+ 1.1
0.7	2.18	0.706	0.710	+ 0.6
0.8	1.84	0.752	0.754	+ 0.3
0.9	1.57	0.778	0.800	+ 2.8
1.0	1.38	0.830	0.836	+ 0.7

Tabelle 34.

p-Methylzyklohexanol—Alkohol.

$$m = 0.00990; y' = 0.002681; \beta = 0.876, \frac{1}{r} = 0.441.$$

n	η	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	Δ
0.0	39.83	0.173	0.173	$\pm 0.00\%$
0.1	17.45	0.248	0.248	± 0.0
0.2	10.45	0.309	0.311	— 0.8
0.3	6.68	0.393	0.379	+ 3.6
0.4	4.77	0.436	0.440	— 0.8
0.5	3.62	0.481	0.497	— 3.0

(Zu Tabelle 34.)

n	η	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	Δ
0.6	2.84	0.537	0.553	-2.90_{10}^0
0.7	2.36	0.607	0.600	$+1.1$
0.8	2.03	0.633	0.641	-1.2
0.9	1.75	0.692	0.685	$+1.0$
1.0	1.58	0.726	0.716	$+1.4$

Tabelle 35.
Ölsäure—Benzol.

$$m = 0.01216; y' = 0.001905; \beta = 0.160, \frac{1}{r} = 0.264.$$

n	η	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	Δ
0.0	38.41	0.058	0.061	-4.70_{10}^0
0.1	18.30	0.074	0.074	± 0.0
0.2	10.52	0.084	0.086	-2.0
0.3	6.68	0.096	0.097	-0.6
0.4	4.19	0.108	0.110	-1.2
0.5	2.88	0.117	0.121	-3.3
0.6	2.02	0.132	0.133	-0.2
0.7	1.51	0.145	0.143	$+1.1$
0.8	1.11	0.157	0.155	$+1.2$
0.9	0.82	0.169	0.178	$+0.4$
1.0	0.64	0.184	0.180	$+2.0$

Tabelle 36.
Milchsäure—Wasser.

$$m = 0.00990; y' = 0.003813; \beta = 1.670, \frac{1}{r} = 0.592.$$

n	η	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	Δ
0.0	75.16	0.126	0.129	-2.20_{10}^0
0.1	27.80	0.243	0.233	$+4.0$
0.2	12.75	0.402	0.370	$+8.7$
0.3	7.30	0.531	0.515	$+3.0$
0.4	4.57	0.759	0.679	$+12.0$
0.5	3.17	0.849	0.843	$+0.7$
0.6	2.36	1.055	1.005	$+5.0$
0.7	1.78	1.262	1.187	$+6.5$
0.8	1.40	1.414	1.366	$+3.6$
0.9	1.14	1.462	1.543	-5.2
1.0	1.02	1.506	1.650	-9.0

Tabelle 37.
Rohrzucker—Wasser.

$$m = 0.0100; \gamma' = 0.01265; \beta = 3.980, \frac{1}{r} = 0.069.$$

n	η	$\frac{\kappa}{m}$ beob.	$\frac{\kappa}{m}$ ber.	Δ
0.0	90.23	3.019	2.916	+ 3.30%
0.1	37.04	3.251	3.101	+ 4.8
0.2	16.29	3.350	3.282	+ 2.0
0.3	8.44	3.457	3.435	+ 0.7
0.4	4.93	3.570	3.565	+ 0.2
0.5	3.19	3.673	3.674	\pm 0.0
0.6	2.29	3.745	3.759	— 0.4
0.7	1.67	3.791	3.841	— 1.3
0.8	1.42	3.846	3.886	— 1.0
0.9	1.15	4.004	3.942	+ 1.5
1.0	1.00	4.150	3.980	+ 4.2

Die hyperbolische Gleichung ist, wie man sieht, recht gut erfüllt. Die Abweichungen der berechneten von den beobachteten Werten sind gering, bis auf das System mit Milchsäure, wo größere Fehler vorkommen. Dieselben sind aber dadurch verursacht, daß wir aus den eingangs dargelegten Gründen nicht in der Lage waren, die Zähigkeit dieses hochviskosen Mediums mit derselben Genauigkeit zu messen wie bei den übrigen Systemen.

Im allgemeinen ist der Unterschied zwischen der adsorbierten Menge im unverdünnten Medium und der im verdünnten groß. Nur beim Rohrzucker ist die Differenz auffallend klein. Die Ursache ist in dem Umstand zu suchen, daß wir bei diesem System schon von einer Mischung ausgehen, die 33% Wasser enthält, daher das Anfangsstück der Kurve nicht kennen und uns nur mehr im unteren Ast bewegen. Die Oberfläche der Kohle ist in dieser Mischung schon weitgehend von Wassermolekülen besetzt, der Endwert der Adsorption daher vom Ausgangszustand nicht mehr stark abweichend.

Betrachten wir die Konstanten der einander chemisch nahestehenden Stoffe, der drei isomeren Methylzyklohexanole, so zeigt sich, daß sie sich regelmäßig verändern.

Tabelle 38.

	β	$\frac{1}{r}$
<i>o</i> -Methylzyklohexanol.....	1.555	0.585
<i>m</i> - "	0.939	0.359
<i>p</i> - "	0.876	0.441

Die Konstanten fallen in der Richtung vom *o*-Methylzyklohexanol zum *p*-Isomeren ab, ein Gang, den wir auch schon an der

Freundlich'schen Adsorptionsisotherme (Tabelle 18) beobachtet haben. Da diese Reihenfolge abermals in der chemischen Konstitution begründet ist, kann kein Zweifel darüber bestehen, daß chemische Kräfte bei den Adsorptionserscheinungen mitspielen.

Die hyperbolische Gleichung stellt die Abhängigkeit des Adsorptionsvorganges von η dar. Diese Beziehung läßt sich nicht durch die Mischungsverhältnisse ersetzen. Trägt man die Zusammensetzung der Mischungen einerseits und die adsorbierten Mengen andererseits in ein Koordinatensystem ein, so erhält man keine regelmäßige Kurve. Hingegen deutet die Form der n - η -Kurven auf eine exponentielle Abhängigkeit der Viskosität von der Zusammensetzung der Mischung hin.

Zähflüssige Medien in Mischung mit leichtbeweglichen Flüssigkeiten lassen eine scharfe Prüfung der Zahlenbeziehungen zwischen Zusammensetzung der Mischung und ihrer Viskosität zu, da die Unterschiede besonders groß sind. Alle bisher abgeleiteten Formeln für die Zähigkeit von Mischungen sind aber an relativ leicht beweglichen Flüssigkeiten gewonnen worden. Wir haben an unseren Systemen die Gleichungen von F. Dolezalek und A. Schulze^{1 2} sowie die Formeln von J. Kendall und K. P. Monroe^{3 2} geprüft, konnten aber nur feststellen, daß sie sämtlich bei zähflüssigen Medien versagen.

¹ Zeitschr. f. phys. Chem. 83, 73 (1913).

² Kremann, Die binären Flüssigkeitsgemische, Verlag Enke, Stuttgart, p. 236 (1916).

³ Chem. Zentralbl. 1918, I, p. 802.

REGISTER

Autorenregister.

A.

- Andreasch** Rudolf: Über Carbamid- und Guanidinderivate der Sulfofettsäuren.
(III. Mitteilung.) 23—30.
— (IV. Mitteilung.) 639—647.

B.

- Baukovac** O.: Siehe Kremann R. und Baukovac O.
Baumgarten S.: Siehe Weißenberger G., Baumgarten S. und Henke R.
Bayer R.: Siehe Kremann R. und Bayer K.
Becker B.: Siehe Schmid L. und Becker B.
Blumenstock Alfred: Über die Darstellung des Stearolaktone. 333—345.
— Eugen: Über Derivate des Resorcins. 499—514.
Braunhauser J.: Zur Chemie heterotropher Phanerogamen. 631—638.
Bregmann L.: Siehe Weißenberger G., Henke R. und Bregmann L.
Breyer K.: Über die chemische Zusammensetzung der Weißbuchenrinde. 622 u. f.
Brüda B.: Siehe Friedrich A. und Brüda B.

D.

- Danzer** Richard: Über organische Bleiverbindungen. 241—244.
Dellacher J.: Siehe Kremann R. und Dellacher J.
Dischendorfer Otto: Untersuchungen auf dem Gebiete der Phytochemie. (II. Mitteilung.) Über die Amyrine des Elemiharzes. 399—408.
Diwald Jakob: Siehe Friedrich Alfred und Diwald Jakob.
Dworzak Rudolf: Darstellung von Dibromacetaldehydacetal durch direkte Bromierung von Paraldehyd. 253—259.

E.

- Emich** Friedrich: Einige Bemerkungen über die Rubidium-(Caesium-)Silber-Gold-Halogenide. 261—263.
Engelberg Recha: Über die chemischen Bestandteile der Rinde der Ulme. 309 u. f.

F.

- Fajner** Riwka: Über die chemische Zusammensetzung der Rinde des Hartriegels. 611 u. f.
Franke A. und **Sigmund** F.: Über die Einwirkung von ultravioletten Strahlen auf Aldehyde. Studien über den Hexahydrobenzaldehyd, Phenylacetaldehyd und Hydrozimtaldehyd. 61—74.
Friedrich A. und **Brüda** B.: Zur Kenntnis des Lignins. (II. Mitteilung.) Über die Darstellung von Primärlignin. 597—610.
— und **Diwald** Jakob: Zur Kenntnis des Lignins. (I. Mitteilung.) Über das Lignin des Fichtenholzes. 31—46.

G.

- Gebauer-Fülneegg** Erich: Siehe Pollak Jakob und Gebauer-Fülneegg Erich.
Gruber-Rehenburg P.: Siehe Kremann R., Krieghammer H. und Gruber-Rehenburg P.
Grün Sara: Siehe Kohn Moritz und Grün Sara.

H.

- Haider** Oskar: Siehe Rollett Alexander.
Heller Melanie: Siehe Kohn Moritz und Heller Melanie.
Hemmelmayer Franz d. Ä. und **Meyer** Thea: Über den Einfluß verschiedener Substituenten auf die Haftfestigkeit der Carboxylgruppen in substituierten aromatischen Säuren. Einfluß einer zweiten Carboxylgruppe und relative Wirkung von Chlor und Brom. 143—156.
Henke R.: Siehe Weißenberger G., Baumgarten S. und Henke R.
 — Siehe Weißenberger G., Henke R. und Bregmann L.
 — Siehe Weißenberger G., Henke R. und Sperling E.
 — Siehe Weißenberger G., Schuster F. und Henke R.
Hrasovec A.: Siehe Kremann R. und Hrasovec A.

K.

- Kohn** Moritz und **Grün** Sara: Brom- und Bromnitroäther des Pyrogallols. XII. Mitteilung über Bromphenole. 75—90.
 — und **Heller** Melanie: Über die Austauschbarkeit von Halogenatomen und von Nitrogruppen in einigen Nitrohalogenphenoläthern. XIII. Mitteilung über Bromphenole. 91—100.
 — und **Rosenfeld** Arthur: Neue Beobachtungen über Halogenphenole. XIV. Mitteilung über Bromphenole. 101—117.
 — — Ein Beitrag zur Kenntnis der Pseudophenole. XV. Mitteilung über Bromphenole. 119—130.
 — und **Schwarz** Lilly: Über das chinoide Oxydationsprodukt des Benzal-di- β -naphthols. 273—279.
 — — Darstellung gebromter α -Naphthochinone. XVII. Mitteilung über Bromphenole. 347—353.
 — und **Segel** A.: Gebromte Nitro- und Dinitrokresole. XIX. Mitteilung über Bromphenole. 661—669.
 — und **Soltész** Gaspar: Über ein neues Tribromphenol, das 1-Oxy-3, 4, 5-tribrombenzol und ein neues Tribrom-o-Kresol, das 1-Methyl-2-oxy-4, 5, 6-tribrombenzol. XVI. Mitteilung über Bromphenole. 245—251.
 — und **Sußmann** S.: Über einige Tri- und Tetrahalogenphenole. 575—595.
Kremann R. und **Baukovic** O.: Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen. (XIII. Mitteilung.) Die Elektrolyse von Zinn-Cadmium-Legierungen. 541—546.
 — — Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen (XV. Mitteilung.) Elektrolysenversuche mit Metallsulfiden beziehungsweise Phosphiden. 555—557.
 — und **Bayer** K.: Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen. (XVI. Mitteilung.) Die Elektrolyse von Legierungen des Silbers mit Sn, Sb, Bi und Pb. 649—659.
 — und **Dellacher** J.: Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen. (XIV. Mitteilung.) Versuche zur Elektrolyse von Legierungen des Aluminiums mit Magnesium, Antimon, Zink und Silber. 547—553.
 — und **Hrasovec** A.: Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen. (X. Mitteilung.) Versuche der Rückdrängung der Diffusion von Metallen in Quecksilber durch Gleichstrom. 409—451.
 — **Krieghammer** H. und **Gruber-Rehenburg** P.: Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen (XI. Mitteilung.) Die Elektrolyse von Na-Hg-Legierungen verschiedener Zusammensetzung. 515—529.

- Kremann R., Krieghammer H. und Tröster A.:** Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen. (XII. Mitteilung.) Die Elektrolyse von Wismut-Zinn-Legierungen. 531—539.
- **Weber G. und Zechner K.:** Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. I. Vorläufig letzte Mitteilung. Die binären Systeme von Säuren mit Aminen. 193—224.
 - und **Zechner K.:** Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. (XLVIII. Mitteilung.) Die binären Systeme von Azobenzol mit Säuren. 171—176.
 - und **Zechner E.:** Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. (XLIX. Mitteilung.) Die binären Systeme von Zimtaldehyd und Salizylaldehyd mit Phenolen. 177—192.
- Krieghammer H.:** Siehe Kremann R., Krieghammer H. und Gruber-Rehenburg P.
- Siehe Kremann R., Krieghammer H. und Tröster A.

L.

- Lielacher J.:** Siehe Weißenberger G., Schuster F. und Lielacher J.
- Lindner J. und Siegel A.:** Verlauf der Chinaldinsynthese bei den Tetralylaminen. Das 7, 8 Tetramethylen-chinaldin. 225—229.
- und **Staufer M.:** Verlauf der Chinaldinsynthese bei β -Aminotetralin. II. Teil. 231—240.

M.

- Merka Alois:** Siehe Rollett Alexander.
- Meyer Thea:** Siehe Hemmelmayr Franz d. Ä. und Meyer Thea.
- Moser Ludwig und Ritschel Erich:** Die Bestimmung und die Trennung seltenerer Metalle von anderen Metallen. (VI. Mitteilung.) Die Bestimmung der Löslichkeit analytisch verwertbarer Caesium- und Rubidiumkomplexverbindungen. 9—22.

P.

- Pamer H.:** Siehe Weißenberger G., Schuster F. und Pamer H.
- Pelikant Guido:** Über die chemische Zusammensetzung der Lindenrinde. 616 u. f.
- Pollak Jakob und Gebauer-Fülnegg Erich:** Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenole. I. Mitteilung über Derivate der drei Kresole und des Phenols von Riesz Eugen. 383—397.
- — Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenole. II. Mitteilung über Derivate des Resorcins von Eugen Blumenstock. 499—514.

R.

- Reichel Erich:** Beiträge zur Kenntnis der Isomorphieverhältnisse der Cupro- und Silberhalogenide. 355—382.
- Riesz Eugen:** Über Derivate der drei Kresole und des Phenols. 383—397.
- Ritschel Erich:** Siehe Moser L. und Ritschel Erich.
- Rollett Alexander:** Versuche in der Anthrachinonreihe. (I. Mitteilung.) Amide aus substituierten Anthrachinoncarbonsäuren mit Aminoanthrachinonen. Mitbearbeiter: Haider Oskar und Merka Alois. 131—136.
- Rosenfeld Arthur:** Siehe Kohn Moritz und Rosenfeld Arthur.

S.

- Sachs Georg:** Über die Spaltung von Azimethinen durch Quecksilberchlorid. 137—142.
- Schmid L. und Becker B.:** Kondensation von 2-Aminopyridin mit Thiophosgen 671—674.
- — Kondensation von 2-Aminopyridin mit aliphatischen Aldehyden. 675 bis 678.

- Schuster F.:** Siehe Weißenberger G. und Schuster F.
 — Siehe Weißenberger G., Schuster F. und Henke R.
 — Siehe Weißenberger G., Schuster F. und Lielacher J.
 — Siehe Weißenberger G., Schuster F. und Pamer H.
 — Siehe Weißenberger G., Schuster F. und Wojnoff K.
Schwarz Lilly: Siehe Kohn Moritz und Schwarz Lilly.
Segel A.: Siehe Kohn M. und Segel A.
Siegel A.: Siehe Lindner J. und Siegel A.
Sigmund F.: Siehe Franke A. und Sigmund F.
Skrabal A. und Zahorka A.: Über die Hydrolyse des Acetessigesters durch Säuren. 559—574.
Soltész Gaspar: Siehe Kohn Moritz und Soltész Gaspar.
Sperling E.: Siehe Weißenberger G., Henke R. und Sperling E.
Staufer M.: Siehe Lindner J. und Staufer M.
Stern Franz und Zellner Julius: Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. XI. Über *Sonchus arvensis* L. 459—469.
Sußmann S.: Siehe Kohn Moritz und Sußmann S.

T.

- Treister-Steinig Regine:** Über die chemische Zusammensetzung der Walnußrinde. 320 u. f.
Tröster A.: Siehe Kremann R., Krieghammer H. und Tröster A.

V.

- Vogel Josef:** Untersuchungen über die Rubidium-(Caesium-)Silber-Gold-Halogenide 265—271.

W.

- Weber G.:** Siehe Kremann R., Weber G. und Zechner K.
Weiß Ludwig: Über die chemische Zusammensetzung der Schwarzerlenrinde. 312 u. f.
Weiß Richard und Woidich Karl: Über das 1-Phenyl-naphthalin und seine Derivate. 453—458.
Weißenberger G., Baumgarten S. und Henke R.: Über die Adsorption an Kohle aus zähflüssigen Medien. (II. Mitteilung.) 679—700.
 — **Henke R. und Bregmann L.:** Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen. XVI. Zweiwertige Phenole und ihre Äther. 471—482.
 — — und **Sperling E.:** Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen. XVII. Das Verhalten des Dekahydronaphthalins. 483—497.
 — — und **Schuster F.:** Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen. X. Die Dampfdruckkurven. 157—165.
 — — Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen. XI. Die Theorie Dolezaleks. 167—169.
 — — und **Henke R.:** Über die Molekülverbindungen der Phenole. VIII. Die Lokalisierung des Restvalenzkraftfeldes. 47—56.
 — — — Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen. IX. Gruppe. CCl_3 . 57—60.
 — — und **Lielacher J.:** Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen. XIV. Die Chlorphenole und das Bromoform. 294—300.
 — — — Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen. XV. Aromatische Amine. 301—307.
 — — und **Pamer H.:** Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen. XII. Die Chloressigsäuren und das Pentachloräthan. 281—289.
 — — — Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen. XIII. Studien zur Berechnung von Dampfdruckkurven. 291—294.
 — — und **Wojnoff K.:** Über die Molekülverbindungen der Phenole. VII. Das Verhalten der hydrierten Kresole und verwandter Verbindungen. 1—8.

Woidich Karl: Siehe Weiß Richard und Woidich Karl.

Wojnoff K.: Siehe Weißenberger G., Schuster F. und Wojnoff K.

Z.

Zahorka A.: Siehe Skrabal A. und Zahorka A.

Zechner E.: Siehe Kremann R. und Zechner E.

Zechner K.: Siehe Kremann R., Weber G. und Zechner K.

— Siehe Kremann R. und Zechner K.

Zellner Julius: Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. X. Zur Chemie der Rinden. 309—331.

— Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. XII. Zur Chemie der Rinden. (III. Mitteilung.) 611—630.

— Siehe Stern Franz und Zellner Julius.

Ziffer Dora: Über die chemische Zusammensetzung der Platanenrinde. 325 u. f.

Sachregister.

A.

- Acetessigester:** Über die Hydrolyse des Acetessigesters durch Säuren. A. Skrabal u. A. Zahorka. 559—574.
- Acetylamino-1-phenylnaphthalin:** Darst. desselben aus Amino-1-phenylnaphthalin. R. Weiß u. K. Woidich. 458.
- Adsorption:** Über die Adsorption an Kohle aus zähflüssigen Medien. II. Mitteilung. G. Weißenberger, S. Baumgarten u. R. Henke. 679—700.
- Alnulin:** Isolierung aus der Schwarzerlenrinde. J. Zellner. 313 u. f.
- Aluminium:** Versuche zur Elektrolyse von Legierungen des Aluminiums mit Mg, Sb, Zn u. Ag. R. Kremann u. J. Dellacher. 547—553.
- 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäureanthrachinonyl-1'-amid:** Darst. u. Eigensch. desselben. A. Rollett 136.
- 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäureanthrachinonyl-2'-amid:** Darst. u. Eigensch. desselben. A. Rollett. 135.
- Amino-1-phenylnaphthalin:** Darst. desselben aus Nitro-1-phenylnaphthalin, Acetillierung u. Kupplung mit *p*-Nitrophenylnitrosaminnatrium. R. Weiß u. K. Woidich. 457 u. f.
- α -Amyrinanisat:** Darst. desselben u. Schmelzpunktdiagramm mit β -Amyrinanisat. O. Dischendorfer. 403 u. f.
- β -Amyrinanisat:** Darst. desselben u. Schmelzdiagramm mit α -Amyrinanisat. O. Dischendorfer. 404 u. f.
- α -Amyrinformiat:** Darst. desselben u. Schmelzdiagramm mit β -Amyrinformiat. O. Dischendorfer. 406 u. f.
- β -Amyrinformiat:** Darst. desselben u. Schmelzdiagramm mit α -Amyrinformiat. O. Dischendorfer. 407 u. f.
- α -Amyrin-*m*-nitrobenzoat:** Darst. desselben u. Schmelzdiagramm mit β -Amyrin-*m*-nitrobenzoat. O. Dischendorfer. 405 u. f.
- β -Amyrin-*m*-nitrobenzoat:** Darst. desselben u. Schmelzdiagramm mit α -Amyrin-*m*-nitrobenzoat. O. Dischendorfer. 406 u. f.
- Anilin:** Binäre Systeme desselben mit Aceton, Essigsäuremethylester, Methylalkohol, Chloroform, Benzol. G. Weißenberger, F. Schuster u. J. Lielacher. 301 u. f.
- Anilinsalz des 3, 6, 7-Tribrom-2-oxy-1, 4-naphthochinons:** Darst. desselben. M. Kohn u. L. Schwarz. 352.
- Antimon-Caesiumchlorid:** Eignung desselben zum analytischen Nachweis des Caesiums. L. Moser u. E. Ritschel. 15 u. f.
- Antimon-Rubidiumchlorid:** Eignung desselben zum Nachweis des Rubidiums. L. Moser u. E. Ritschel. 15 u. f.
- Azobenzol:** Binäre Systeme desselben mit Benzoesäure, Zimtsäure, Salizylsäure, Bernsteinsäure, Dichloressigsäure, Trichloressigsäure u. Essigsäure. R. Kremann u. K. Zechner. 171—176.

B.

- Benzaläthylamin:** Aufspaltung desselben durch HgCl_2 . Georg Sachs. 139.
- Benzaläthylamin-Quecksilberchlorid:** Darst. desselben u. Eigensch. Georg Sachs. 139.

- Benzalanilin:** Spaltung desselben durch HgCl_2 . Georg Sachs. 141.
- Benzalbenzylamin:** Spaltung desselben durch HgCl_2 . Georg Sachs. 141.
- Benzalbenzylamin-Quecksilberchlorid:** Darst. u. Eigensch. desselben. Georg Sachs. 140.
- Benzaldehyd:** Molekülverbindungen desselben mit Methylalkohol. G. Weißenberger, F. Schuster u. R. Henke. 53 u. f.
- Benzoessäure:** Binäre Systeme derselben mit α - u. β -Naphthylamin, Anilin, *p*-Toluiden, *o*-, *m*- u. *p*-Phenylendiamin. R. Kremann, G. Weber u. K. Zechner. 202 u. f.
- α -Benzoylaminotetralin:** Darst. u. Eigensch. desselben. J. Lindner u. A. Siegel. 227.
- Benzyltrimethylolmethan:** Darst. desselben aus Hydrozimtaldehyd. A. Franke u. F. Sigmund. 73.
- Bernsteinsäure:** Binäre Systeme derselben mit α - u. β -Naphthylamin, *o*- u. *p*-Phenylendiamin. R. Kremann, G. Weber u. K. Zechner. 211 u. f.
- Sym. Bisdibrom-*o*-oxybenzylhydrazin:** Darst. desselben aus Dibromoxybenzylbromid. M. Kohn u. A. Rosenfeld. 124.
- Blei:** Versuche der Rückdrängung der Diffusion von Pb in Hg durch Gleichstrom. R. Kremann u. A. Hrasovec. 424 u. f.
- Brenzkatechin:** Binäre Systeme desselben mit Äthylalkohol, Äthyläther, Azeton. G. Weißenberger, R. Henke u. L. Bregmann. 471 u. f.
- **-*o*-carbonsäure:** Abspaltung von CO_2 . F. Hemmelmayr d. Ä. u. Th. Meyer. 144 u. f.
- **-*p*-dicarbonsäure:** Abspaltung von CO_2 . F. Hemmelmayr d. Ä. u. Th. Meyer. 144.
- α -Brombutyrylguanidin:** Darst. desselben u. Umwandlung in Guanido- α -sulfobuttersäure. R. Andreasch. 25.
- 4-Brom-5, 6-dinitropyrogalloltrimethyläther:** Darst. desselben aus 4-Brompyrogalloltrimethyläther. M. Kohn u. S. Grün. 86.
- α -Bromisobutyrylguanidin:** Darst. desselben u. Umwandlung in Guanido- α -sulfoisobuttersäure. R. Andreasch. 26.
- 2-Brom-1, 4-naphthochinon:** Darst. desselben u. Umwandlung in 2, 3-Dibrom-1, 4-naphthochinon. M. Kohn u. L. Schwarz. 350.
- Bromoform:** Binäre Systeme desselben mit Aceton, Essigsäuremethylester, Äthyläther. G. Weißenberger, F. Schuster u. J. Lielacher. 297 u. f.
- Brom-1-phenylnaphthalin:** Darst. desselben aus 1-Phenylnaphthalin. R. Weiß u. K. Woidich. 456.
- α -Brompropionylguanidin:** Darst. desselben aus Brompropionylbromid u. Guanidinchlorhydrat u. Umwandlung in die Guanido- α -sulfopropionsäure. R. Andreasch. 23 u. f.
- 4-Brompyrogalloltrimethyläther:** Darst. desselben aus Pyrogalloltrimethyläther u. Umwandlung in 4-Brom-5, 6-dinitropyrogalloltrimethyläther. M. Kohn u. S. Grün. 85.
- Buttersäure:** Binäre Systeme derselben mit *o*-Phenylendiamin. R. Kremann, G. Weber u. K. Zechner. 217 u. f.
- Butyramid- α -sulfosäure:** Darst. derselben aus α -Brombutyramid u. Bildung des Kalium- u. Ammoniumsalzes. R. Andreasch. 28.
- Butyrylguanidin:** Darst. desselben. R. Andreasch. 644.
- Butyrylguanidinipikrat:** Darst. desselben. R. Andreasch. 644.

C.

- Cadmium:** Die Elektrolyse geschmolzener Zinn-Cadmiumlegierungen. R. Kremann u. O. Baukovic. 541—546.
- Versuche der Rückdrängung der Diffusion von Cd in Hg durch Gleichstrom. R. Kremann u. A. Hrasovec. 420 u. f.
- Caesiumbitartrat:** Löslichkeit u. Eignung desselben zum analytischen Nachweis des Caesiums. L. Moser u. Ritschel. 14.
- Caesiumkobaltinitrit:** Eignung desselben zum analytischen Nachweis des Caesiums. L. Moser u. E. Ritschel. 13 u. f.

- Caesiumperchlorat:** Löslichkeit u. Eignung desselben zum analytischen Nachweis des Caesiums. L. Moser u. E. Ritschel. 11 u. f.
- Caesiumphosphorwolframat:** Löslichkeit u. Eignung desselben zum Nachweis des Caesiums. L. Moser u. E. Ritschel. 20 u. f.
- Caesiumpikrat:** Löslichkeit u. Eignung desselben zum analytischen Nachweis des Caesiums. L. Moser u. E. Ritschel. 12 u. f.
- Caesium-Silber-Goldhalogenide:** Fr. Emich. 261 u. f.
— u. über die Trennung des Caesiums vom Rubidium. J. Vogel. 266 u. f.
- Caesiumsilicomolybdat:** Eignung desselben zum Nachweis des Caesiums. L. Moser u. E. Ritschel. 19.
- Caesiumzinn(IV)bromid:** Eignung desselben zum Nachweis des Caesiums. L. Moser u. E. Ritschel. 17 u. f.
- Caesium-Zinn(IV)chlorid:** Eignung desselben zum Nachweis des Caesiums. L. Moser u. E. Ritschel. 16.
- Cerylalkohol:** Isolierung aus der Rinde der Linde. J. Zellner. 617.
— Isolierung aus *Sonchus arvensis* L. F. Stern u. Zellner. 459 u. f.
- Chloranil:** Darst. desselben aus Resorcin u. Chlorsulfonsäure. J. Pollak u. E. Gebauer-Fülneegg. 513 u. f.
- 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäureanthrachinonyl-1'-amid:** Darst. u. Eigensch. desselben. A. Rollet. 134.
- 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäureanthrachinonyl-2'-amid:** Darst. u. Eigensch. desselben. A. Rollett. 133.
- 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure-1'-chloranthrachinonyl-2'-amid:** Darst. u. Eigensch. desselben u. Amidierung. A. Rollett. 134 u. f.
- 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäurechlorid:** Darst. desselben u. Kondensation mit 2-Aminoanthrachinon. A. Rollett. 133.
- 2-Chlor-3, 6-dibromchinon oder 2-Chlor-5, 6-dibromchinon:** Darst. desselben aus Dichlordibromphenol. M. Kohn u. S. Sußmann. 592.
- Chloroform:** Molekülverbindungen desselben mit *o*-, *m*- u. *p*-Kresol u. *o*-, *m*- u. *p*-Methylcyclohexanol. G. Weißenberger, F. Schuster u. K. Wojnoff. 3 u. f.
— Molekülverbindungen desselben mit Essigsäurephenylester, Phenol u. Phenetol. G. Weißenberger, F. Schuster u. R. Henke. 57 u. f.
- p*-Chlorphenol:** Binäre Systeme desselben mit Aceton, Essigsäuremethylester, Methylalkohol, Benzol. G. Weißenberger, F. Schuster u. J. Lielacher. 295 u. f.
- Cuprohalogenide:** Isomorphieverhältnisse der Cupro- und Silberhalogenide. E. Reichel. 355—382.

D.

- Dehydrobenzal-di- β -naphthol:** Darst. desselben aus Benzal-di- β -naphthol u. Einwirkung von CH_3MgI , $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ u. Hydrazinhydrat. M. Kohn u. L. Schwarz. 276 u. f.
- Dekahydronaphthalin:** Binäre Systeme desselben mit *n*-Hexan, Benzol, Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen, Schwefelkohlenstoff, Methylalkohol, Äthylalkohol, Isopropylalkohol, Isobutylalkohol, Äthyläther, Aceton, Essigsäuremethylester, Essigsäureäthylester, Essigsäurepropylester, Essigsäureisobutylester. G. Weißenberger, R. Henke u. E. Sperling. 483 u. f.
— Ternäre Systeme desselben mit Phenol u. Aceton, Methyl-, Äthyl-, Isopropyl- u. Isobutylalkohol. G. Weißenberger, R. Henke u. E. Sperling. 491 u. f.
- Diacetyldiamino-1-phenylnaphthalin:** Darst. desselben aus Diamino-1-phenylnaphthalin. R. Weiß u. K. Woidich. 458.
- Diamino-1-phenylnaphthalin:** Darst. desselben aus *p*-Nitrophenylazoamino-1-phenylnaphthalin. R. Weiß u. K. Woidich. 458.
- Dibromacetaldehydacetat:** Darst. desselben aus Paraldehyd. R. Dworzak. 255 u. f.
- 3, 5-Dibromanisol:** Darst. desselben aus Dibromphenol u. Umwandlung desselben in 2, 4-Dinitro-3, 5-dibromanisol. M. Kohn u. M. Heller. 92.
- 2, 4-Dibromanisol:** Darst. desselben aus Anisol u. Umwandlung in 2, 4, 6-Tribromanisol. M. Kohn u. S. Sußmann. 580.
- 4, 5-Dibrom-2-benzoyl-1, 3-dimethyläther:** M. Kohn u. S. Grün. 89.

- 2, 6-Dibrom-4-chloranisol: Darst. desselben aus 2, 6-Dibrom-4-chlorphenol u. Nitrierung. M. Kohn u. A. Rosenfeld. 107 u. f.
- 2, 6-Dibrom-4-chlor-3, 5-dinitroanisol: Darst. desselben aus Dibromchloranisol u. Entmethylierung. M. Kohn u. A. Rosenfeld. 107 u. f.
- 2, 6-Dibrom-4-chlor-3, 5-dinitrophenol: Darst. desselben aus Dibromchlordinitroanisol. M. Kohn u. A. Rosenfeld. 108.
- 2, 6-Dibrom-4-chlorphenol: Darst. desselben aus *p*-Chlorphenol u. Umwandlung in 2, 6-Dibrom-4-chloranisol. M. Kohn u. A. Rosenfeld. 106 u. f.
— Darst. desselben aus Tribromchlorcyklohexadienon. M. Kohn u. A. Rosenfeld. 109.
- 2, 6-Dibrom-3, 5-dijodchinon: Darst. desselben aus Dibromtrijodphenol. M. Kohn u. A. Rosenfeld. 116.
- 2, 6-Dibrom-3, 5-dinitrohydrochinondimethyläther: Umwandlung desselben in Tetrabromhydrochinondimethyläther. M. Kohn u. M. Heller. 98.
- Dibromdinitro-*o*-kresol (1-Methyl-2-oxy-3, 5-dibrom-4, 6-dinitrobenzol): Darst. desselben aus Dibromdinitro-*o*-kresolmethyläther. M. Kohn u. A. Segel. 665.
- Dibromdinitro-*p*-kresol, (1 Methyl-4-oxy-3, 5-dibrom-2, 6-dinitrobenzol): Darst. desselben aus Dibromdinitro-*p*-kresolmethyläther. M. Kohn u. A. Segel. 666.
- Dibromdinitro-*o*-kresolmethyläther (1-Methyl-2-methoxy-3, 5-dibrom-4, 6-dinitrobenzol): Darst. derselben aus Dibrom-*o*-kresolmethyläther u. Entmethylierung. M. Kohn u. A. Segel. 664.
- Dibromdinitro-*p*-kresolmethyläther (1-Methyl-4-methoxy-3, 5-dibrom-2, 6-dinitrobenzol): Darst. desselben aus Dibrom-*p*-kresolmethyläther u. Entmethylierung. M. Kohn u. A. Segel. 666.
- 2, 4-Dibrom-6-jodanisol: Darst. desselben aus Dibromjodphenol. M. Kohn u. S. Sußmann. 594.
- 2, 4-Dibrom-6-jodphenol: Darst. desselben aus Dibromphenol u. Methylierung. M. Kohn u. S. Sußmann. 594.
- Dibrom-*o*-kresol (1-Methyl-2-oxy-3, 5-dibrombenzol): Darst. desselben aus *o*-Kresol u. Methylierung. M. Kohn u. A. Segel. 663.
- Dibrom-*p*-kresol (1-Methyl-4-oxy-3, 5-dibrombenzol): Darst. desselben aus *p*-Kresol u. Methylierung. M. Kohn u. A. Segel. 665.
- Dibrom-*o*-kresolmethyläther (1-Methyl-2-methoxy-3, 5-dibrombenzol): Darst. desselben aus Dibrom-*o*-kresol u. Nitrierung. M. Kohn u. A. Segel. 664.
- Dibrom-*p*-kresolmethyläther (1-Methyl-4-methoxy-3, 5-dibrombenzol): Darst. desselben aus Dibrom-*p*-kresol u. Nitrierung. M. Kohn u. A. Segel. 665 u. f.
- 2, 3-Dibrom-1, 4-naphthochinon: Darst. desselben. M. Kohn u. L. Schwarz. 351.
- 2, 4-Dibrom-1-naphtholmethyläther: Darst. desselben u. Oxydation zu 2-Brom-1, 4-naphthochinon. M. Kohn u. L. Schwarz. 350.
- 2, 6-Dibrom-3-nitro-4-chloranisol: Darst. desselben aus Dibromchloranisol. M. Kohn u. A. Rosenfeld. 107.
- Dibromnitro-*p*-kresol: Darst. desselben aus Tribrom-*p*-kresolmethyläther. M. Kohn u. A. Segel. 667.
- 3, 5-Dibrom-2-oxybenzylbromid: Darst. u. Eigensch. desselben. Einwirkung von Hydrazin, Phenylhydrazin u. HNO_3 . M. Kohn u. A. Rosenfeld. 122 u. f.
- Asym. Dibrom-*o*-oxybenzylphenylhydrazin: Darst. desselben aus Dibrom-*o*-oxybenzylbromid. M. Kohn u. A. Rosenfeld. 125.
- Asym. Dibrom-*p*-oxybenzylphenylhydrazin: Darst. desselben aus Dibrom-*p*-oxybenzylbromid. M. Kohn u. A. Rosenfeld. 128.
- 4, 5-Dibrompyrogallol-1, 3-dimethyläther: Darst. desselben aus Pyrogalloldimethyläther u. Methylierung desselben. M. Kohn u. S. Grün. 89 u. f.
- 4, 5-Dibrompyrogalloltrimethyläther: Darst. desselben aus 4, 5-dibrompyrogalloldimethyläther u. Umwandlung in 6 Nitro-4, 5-dibrompyrogalloltrimethyläther. M. Kohn u. S. Grün. 90.
- 4, 6-Dibrompyrogalloltrimethyläther: Darst. desselben u. Umwandlung in 5-Nitro-4, 6-pibrompyrogalloltrimethyläther. M. Kohn u. S. Grün. 80 u. f.

- Dibrom- β -resodicarbonsäure:** Darst. derselben, Gewinnung des Ag- u. Ba-Salzes. F. Hemmelmayr d. Ä. u. Th. Meyer. 151 u. f.
- Dibrom- β -resodicarbonsaures Barium:** Darst. u. Eigensch. desselben. F. Hemmelmayr d. Ä. u. Th. Meyer. 151.
- 3, 5-Dibrom-2, 4, 6-trijodanisol:** Darst. desselben aus Dibromtrijodanisol. M. Kohn u. A. Rosenfeld. 116.
- 3, 5-Dibrom-2, 4, 6-trijodphenol:** Darst. desselben aus Dibromphenol, Methylierung u. Umwandlung in Dibromdijodchinon. M. Kohn u. A. Rosenfeld. 116.
- Di-*n*-butylbleidibromid:** Darst. desselben. R. Danzer. 243 u. f.
- 1, 3-Dichlorbenzol-4, 6-disulfochlorid:** Darst. desselben. J. Pollak u. E. Gebauer-Fülneegg. 505.
- 2, 4-Dichlor-6-bromanisol:** Darst. desselben aus 2, 6-Dichlorphenol. Umwandlung in 2, 4-Dichlor-6-brom-3, 5-dinitroanisol. M. Kohn u. S. Sußmann. 590 u. f.
- 2, 6-Dichlor-4-bromanisol:** Darst. desselben aus Dichlorbromanisol u. Umwandlung in 2, 6-Dichlor-4-brom-3, 5-dinitroanisol. M. Kohn u. S. Sußmann. 585.
- 2, 6-Dichlor-3-bromchinon:** Darst. desselben aus 2, 6-Dichlor-3, 4-dibromphenol. M. Kohn u. S. Sußmann. 587.
- 2, 4-Dichlor-6-brom-3, 5-dinitroanisol:** Darst. desselben aus Dichlorbromanisol u. Entmethylierung. M. Kohn u. S. Sußmann. 591.
- 2, 6-Dichlor-4-brom-3, 5-dinitroanisol:** Darst. desselben aus Dichlorbromanisol u. Entmethylierung. M. Kohn u. S. Sußmann. 585.
- 2, 4-Dichlor-6-brom-3, 5-dinitrophenol:** Darst. desselben aus Dichlorbromdinitroanisol. M. Kohn u. S. Sußmann. 591.
- 2, 6-Dichlor-4-brom-3, 5-dinitrophenol:** Darst. desselben aus Dichlorbromdinitroanisol. M. Kohn u. S. Sußmann. 585.
- 2, 6-Dichlor-4-bromphenol:** Darst. desselben aus *p*-Bromphenol, Umwandlung in 2, 6-Dichlor-4-bromanisol u. 2, 6-Dichlor-4-bromphenolbrom. M. Kohn u. S. Sußmann. 584 u. f.
- 2, 4-Dichlor-6-bromphenolbrom:** Darst. desselben aus 2, 4-Dichlorphenol, Umwandlung in 2, 4-Dichlordibromphenol u. 2-Chlordibromchinon. M. Kohn u. S. Sußmann. 592.
- 2, 6-Dichlor-4-bromphenolbrom:** Darst. desselben aus 2, 6-Dichlor-4-bromphenol, Umwandlung in 2, 6-Dichlorchinon u. 2, 6-Dichlor-3, 4-dibromphenol. M. Kohn u. S. Sußmann. 586 u. f.
- 2, 6-Dichlorchinon:** Darst. desselben aus 2, 6-Dichlor-4-bromphenolbrom. M. Kohn u. S. Sußmann. 586.
- 2, 4-Dichlor-3, 6-dibromanisol od. 2, 4-Dichlor-5, 6-dibromanisol:** Darst. desselben aus Dichlordibromphenol u. Nitrierung. M. Kohn u. S. Sußmann. 593.
- 2, 6-Dichlor-3, 4-dibromanisol:** Darst. desselben aus Dichlordibromphenol u. Umwandlung in 2, 6-Dichlor-3, 4-dibrom-5-nitroanisol. M. Kohn u. S. Sußmann. 587 u. f.
- 2, 6-Dichlor-3, 5-dibromhydrochinondimethyläther:** Darst. desselben aus 2, 6-Dichlor-3, 5-dinitrohydrochinondimethyläther u. 2, 6-Dichlorhydrochinondimethyläther. M. Kohn u. M. Heller. 98 u. f.
- 2, 6-Dichlor-3, 4-dibrom-5-nitroanisol:** Darst. desselben aus 2, 6-Dichlor-3, 4-dibromanisol u. Entmethylierung. M. Kohn u. S. Sußmann. 588.
- 2, 4-Dichlor-3, 6-dibrom-5-nitroanisol od. 2, 4-Dichlor-5, 6-dibrom-3-nitroanisol:** Darst. desselben aus Dichlordibromanisol u. Entmethylierung. M. Kohn u. S. Sußmann. 593.
- 2, 4-Dichlor-3, 6-dibrom-5-nitrophenol od. 2, 4-Dichlor-5, 6-dibrom-3-nitrophenol:** Darst. desselben aus Dichlordibromnitroanisol. M. Kohn u. S. Sußmann. 593.
- 2, 6-Dichlor-3, 4-dibrom-5-nitrophenol:** Darst. desselben aus Dichlordibromnitroanisol. M. Kohn u. S. Sußmann. 588.
- 2, 4-Dichlor-3, 6-dibromphenol od. 2, 4-Dichlor-5, 6-dibromphenol:** Darst. desselben aus 2, 4-Dichlor-6-bromphenolbrom. Umwandlung in 2-Chlordibromchinon u. 2, 4-Dichlordibromanisol. M. Kohn u. S. Sußmann. 592 u. f.

- 2, 6-Dichlor-3, 4-dibromphenol:** Darst. desselben aus 2, 6-Dichlor-4-bromphenolbrom, Methylierung u. Umwandlung in 2, 6-Dichlor-3-bromchinon. M. Kohn u. S. Sußmann. 587 u. f.
- 2, 6-Dichlor-3, 5-dinitrohydrochinondimethyläther:** Umwandlung in 2, 6-Dichlor-3, 5-dibromhydrochinondimethyläther. M. Kohn u. M. Heller. 98 u. f.
- 1, 3-Dichlor-4, 6-disulfanilid:** Darst. desselben aus 1, 3-Dichlor-4, 6-disulfochlorid. J. Pollak u. E. Gebauer-Fülnegg. 509.
- Dichloressigsäure:** Binäre Systeme derselben mit Aceton, Essigsäuremethylester, Essigsäureäthylester, Äthyläther, Benzol. G. Weißenberger, F. Schuster u. H. Pamer. 281 u. f.
- Dichloressigsäure:** Binäre Systeme derselben mit Benzol, Aceton, Essigsäuremethyl u. -äthylester. G. Weißenberger, F. Schuster u. H. Pamer. 292 u. f.
- 2, 4-Dichlor-6-jodanisol:** Darst. desselben aus Dichlorjodphenol. M. Kohn u. S. Sußmann. 594.
- 2, 4-Dichlor-6-jodphenol:** Darst. desselben aus Dichlorphenol u. Methylierung. M. Kohn u. S. Sußmann. 594.
- 2, 4-Dichlorphenol:** Darst. desselben aus Phenol, Umwandlung in 2, 4-Dichlor-6-bromphenol, 2, 4-Dichlor-6-bromphenolbrom u. 2, 4-Dichlor-6-jodphenol. M. Kohn u. S. Sußmann. 589 u. f.
- Dichlor- β -resorcylsäure:** Darst. derselben u. Abspaltung von CO_2 , Ag- u. Ba-Salz. F. Hemmelmayr d. Ä. u. Th. Meyer. 148 u. f.
- Dichlor- β -resorcylsaures Barium:** Darst. desselben. F. Hemmelmayr d. Ä. u. Th. Meyer. 153.
- Dichlor- β -resorcylsaures Silber:** Darst. desselben. F. Hemmelmayr d. Ä. u. Th. Meyer. 153.
- Diffusion:** Versuche der Rückdrängung der Diffusion von Metallen in Quecksilber durch Gleichstrom. R. Kremann u. A. Hrasovec. 409—451.
- 2, 6-Dijod-4-bromanisol:** Darst. desselben aus 2, 6-Dijod-4-bromphenol. M. Kohn u. S. Sußmann. 589.
- 2, 6-Dijod-4-bromphenol:** Darst. desselben aus *p*-Bromphenol u. Methylierung. M. Kohn u. S. Sußmann. 589.
- 2, 6-Dijod-4-chloranisol:** Darst. desselben aus 2, 6-Dijod-4-chlorphenol. M. Kohn u. A. Rosenfeld. 113.
- 2, 6-Dijod-4-chlorphenol:** Darst. desselben aus 4-Chlorphenol u. Methylierung. M. Kohn u. A. Rosenfeld. 112 u. f.
- Di-*m*-Kresylsulfat:** Darst. desselben aus *m*-Kresol u. Chlorsulfonsäure. J. Pollak u. E. Gebauer-Fülnegg. 390.
- Dimethyläther des β -Resodicarbonsäuredimethylesters.** F. Hemmelmayr d. Ä. u. Th. Meyer. 156.
- Dimethylanilin:** Binäre Systeme desselben mit Aceton, Essigsäuremethylester, Methylalkohol, Chloroform, Benzol. G. Weißenberger, F. Schuster u. J. Liebacher. 304 u. f.
- 1, 1-Dimethylolhexahydrobenzol:** Darst. desselben aus Hexahydrobenzaldehyd. A. Franke u. E. Sigmund. 70 u. f.
- 2, 4-Dinitro-3, 5-dianilidoanisol:** Darst. desselben aus 3, 5-Dibrom-2, 4-dinitroanisol. M. Kohn u. M. Heller. 94.
- 2, 4-Dinitro-3, 5-dibromanisol:** Darst. desselben aus 3, 5-Dibromanisol, Umwandlung in 2, 4-Dinitro-3, 5-dibromphenol u. 2, 4-Dinitro-3, 5-dianilidoanisol. M. Kohn u. M. Heller. 92 u. f.
- 2, 4-Dinitro-3, 5-dibrombenzoylphenol.** M. Kohn u. M. Heller. 94.
- 2, 4-Dinitro-3, 5-dibromphenol:** Darst. desselben aus 2, 4-Dinitro-3, 5-dibromanisol u. Umwandlung in das Benzoylderivat. M. Kohn u. M. Heller. 93.
- 2, 6-Dioxy-3, 5-disulfanilido-4-nitroazobenzol:** Darst. desselben aus Resorcin-disulfanilid u. diazotiertem *p*-Nitrilanilin. J. Pollak u. E. Gebauer-Fülnegg. 509.
- Di-2-pyridylaminoäthan:** Darst. desselben aus 2-Aminopyridin u. Acetaldehyd. L. Schmid u. B. Becker. 676.
- Di-2-pyridylaminopropan:** Darst. desselben aus 2-Aminopyridin u. Propionaldehyd. L. Schmid u. B. Becker. 677.

Di-2-pyridylthioharnstoff: Darst. desselben aus 2-Aminopyridin u. Thiophosgen, bzw. CS₂. L. Schmid u. B. Becker. 672 u. f.

Dolezalek: Theorie über den Zusammenhang der Partialdampfdrucke der Komponenten eines Gemenges und die Bildung einer Molekülverbindung. G. Weißenberger u. F. Schuster. 167—169.

E.

Essigsäure: Binäre Systeme derselben mit Anilin, *p*-Toluidin α - u. + β -Naphthylamin-*o*-, *m*- u. *p*-Phenylendiamin. R. Kremann, G. Weber u. K. Zechner. 214 u. f.

Essigsäureäthylester: Molekülverbindungen desselben mit *o*-, *m*- u. *p*-Kresol u. *o*-, *m*- u. *p*-Methylzyklohexanol. G. Weißenberger, F. Schuster u. K. Wojnoff. 3 u. f.

G.

Gentisinsäure: Abspaltung von CO₂. F. Hemmelmayr d. Ä. u. Th. Meyer. 144 u. f.

Guajakol: Binäre Systeme desselben mit Äthylalkohol, Äthyläther, Aceton, Benzol. G. Weißenberger, R. Henke u. L. Bregmann. 472 u. f.

Guanido- α -sulfobuttersäure: Darst. desselben aus α -Brombutyrylguanidin. R. Andreasch. 25 u. f.

Guanido- α -sulfoisobuttersäure: Darst. desselben aus α -Bromisobutyrylbromid. R. Andreasch. 26.

Guanido- α -sulfopropionsäure: Darst. desselben aus α -Brompropionylguanidin. R. Andreasch. 24.

H.

Harnstoff: Binäre Systeme desselben mit Zimtsäure, Benzoesäure, Essigsäure, Salicylsäure u. Bernsteinsäure. R. Kremann, G. Weber u. K. Zechner. 220 u. f.

Hartriegel: Über die chemische Zusammensetzung der Rinde desselben. J. Zellner. 611 u. f.

Hexachlorbenzol: Darst. desselben aus Resorcin u. Chlorsulfonsäure. J. Pollak u. E. Gebauer-Fülneegg. 514.

Hexahydrobenzaldehyd: Darst. desselben aus Hexahydrobenzoesäure, Bestrahlung mit ultraviolettem Licht u. Umwandlung in Dimethylolhexahydrobenzol. A. Franke u. F. Sigmund. 64 u. f.

Hexahydrobenzoesäureäthylester: Darst. desselben. A. Franke u. F. Sigmund. 64 u. f.

Hydrochinoncarbonsäure: Abspaltung von CO₂. F. Hemmelmayr d. Ä. u. Th. Meyer. 144 u. f.

Hydrochinondicarbonsäure: Bildung von Tetrabromchinon aus derselben. F. Hemmelmayr d. Ä. u. Th. Meyer. 152.

Hydrozimaldehyd: Darst. desselben, Bestrahlung mit ultraviolettem Licht u. Umwandlung in Benzyltrimethylolmethan. A. Franke u. F. Sigmund. 72 u. f.

I.

Iminoallophanyläthan- α -sulfosäure (Propionyl guanidin- α -sulfosäure): Darst. desselben aus Propionylguanidin u. Chlorsulfonsäure. R. Andreasch. 643.

Iminoallophanylmethansulfosäure (Acetylguanidinsulfosäure): Darst. desselben aus Acetylguanidinacetat u. Chlorsulfonsäure. R. Andreasch. 641.

Iminoallophanylpropan- α -sulfosäure (Butyrylguanidin- α -sulfosäure): Darst. desselben aus Butyrylguanidin u. Chlorsulfonsäure. R. Andreasch. 647.

β -(Iminoallophanylpropan)- α -sulfosäure (Isobutyrylguanidinsulfosäure): Darst. desselben aus Isobutyrylguanidin u. Chlorsulfonsäure. R. Andreasch. 646.

***l*-Inosit:** Isolierung aus *Sonchus arvensis*. F. Stern u. J. Zellner. 468.

Isobutyramid- α -sulfosäure: Darst. desselben aus α -Bromisobutyramid u. Bildung des Ammoniumsalzes. R. Andreasch. 29.

Isobutyrylguanidin: Darst. desselben. R. Andreasch. 645.

Isobutyrylguanidinpikrat: R. Andreasch. 645.

Isomorphie: Isomorphieverhältnisse der Cupro- u. Silberhalogenide. E. Reichel. 355—382.

K.

Kautschuk: Isolierung aus dem Milchsaft von *Sonchus arvensis* L. F. Stern u. J. Zellner. 464.

Kohle: Über die Adsorption an Kohle aus zähflüssigen Medien, II. Mitteilung. G. Weißenberger, S. Baumgarten u. R. Henke. 679—700.

m-Kresol: Binäre Systeme desselben mit verschiedenen organischen Verbindungen. G. Weißenberger u. F. Schuster. 157 u. f.

o-, m- u. p-Kresol: Molekülverbindungen derselben mit Toluol, Methylalkohol, Chloroform, Essigsäureäthylester u. Schwefelkohlenstoff. G. Weißenberger, F. Schuster u. K. Wojnoff. 1 u. f.

o-Kresol-4, 6-disulfochlorid (2-Oxy-1-methylbenzol-3, 5-disulfochlorid): Darst. desselben aus o-Kresol u. Chlorsulfonsäure. J. Pollak u. E. Gebauer-Fülnegg. 386.

m-Kresoldisulfochlorid: Darst. desselben aus m-Kresol u. Chlorsulfonsäure. J. Pollak u. E. Gebauer-Fülnegg. 389.

p-Kresol-2, 6-disulfochlorid: Darst. desselben aus p-Kresol u. Chlorsulfonsäure. J. Pollak u. E. Gebauer-Fülnegg. 394.

o-Kresolsulfonyliddisulfosaures Barium: Darst. desselben aus o-Kresol u. Chlorsulfonsäure. J. Pollak u. E. Gebauer-Fülnegg. 388.

m-Kresol-2, 4, 6-trisulfamid: Darst. desselben aus dem Trisulfochlorid. J. Pollak u. E. Gebauer-Fülnegg. 392.

m-Kresol-2, 4, 6-trisulfochlorid: Darst. desselben aus m-Kresol u. Chlorsulfonsäure. J. Pollak u. E. Gebauer-Fülnegg. 392.

m-Kresoltrisulfosaures Blei: Darst. desselben. J. Pollak u. E. Gebauer-Fülnegg. 393.

L.

α - u. β -Lactuceryl: Isolierung aus *Sonchus arvensis* L. F. Stern u. J. Zellner. 460 u. f.

Lactucone: Vorkommen im *Sonchus arvensis* L. F. Stern u. J. Zellner. 460 u. f.

Lignin: Siehe Primärlignin.

Linde: Die chemische Zusammensetzung der Rinde derselben. J. Zellner. 616 u. f.

M.

Metallsulfide: Elektrolysenversuche mit Metallsulfiden, bzw. Phosphiden. R. Kremann u. O. Baukovac. 555—557.

Methylalkohol: Molekülverbindungen desselben mit o-, m- u. p-Kresol. G. Weißenberger, F. Schuster u. K. Wojnoff. 2 u. f.

α' -Methyl- α -anthrapyridin: Darst. desselben aus 6, 7-Tetramethylenchinaldin. Darst. des Chlorides u. Pikrates. J. Lindner u. M. Staufer. 239 u. f.

o-, m- u. p-Methylcyclohexanol: Molekülverbindungen derselben mit Chloroform, Essigsäureäthylester. G. Weißenberger, F. Schuster u. K. Wojnoff. 4 u. f.

o-, m- u. p-Methylzyklohexanol. Molekülverbindungen derselben mit Methylalkohol. G. Weißenberger, F. Schuster u. R. Henke. 47 u. f.

o-Methylphenylen-o-sulfonylid-p, p'-disulfochlorid: Darst. desselben aus o-Kresol u. Chlorsulfonsäure. J. Pollak u. E. Gebauer-Fülnegg. 387.

m-Methylphenylen-o-sulfonylid-p, p'-disulfochlorid: Darst. desselben aus m-Kresol u. Chlorsulfonsäure. J. Pollak u. E. Gebauer-Fülnegg. 391.

p-Methylphenylen-o-sulfonylid-o, o'-disulfochlorid: Darst. desselben aus p-Kresol u. Chlorsulfonsäure. J. Pollak u. E. Gebauer-Fülnegg. 394.

Mistel: Über die Fett- u. Harzstoffe der Beeren der Mistel. J. Braunhauser. 631.

- Monobrom- α -resodicarbonsäure:** Darst. derselben, Gewinnung des Bariums u. Silbersalzes, Abspaltung von CO_2 . Hemmelmayr F. d. Ä. u. Meyer Th. 147 u. f.
- Monobrom- α -resodicarbonsaures Barium.** Darst. u. Eigensch. desselben. F. Hemmelmayr d. Ä. u. Th. Meyer. 150.
- Monobrom- α -resodicarbonsaures Silber.** Darst. u. Eigensch. desselben. F. Hemmelmayr d. Ä. u. Th. Meyer. 150.
- Monochloressigsäure:** Binäre Systeme derselben mit Aceton, Essigsäuremethylester, Essigsäureäthylester, Äthyläther. G. Weißenberger, F. Schuster u. H. Pamer. 281 u. f.
- Monochloressigsäure:** Binäre Systeme derselben mit Aceton, Äthyläther, Essigsäureäthylester u. Methylester. G. Weißenberger, F. Schuster u. H. Pamer. 291 u. f.
- Monochlor- α -resodicarbonsäure:** Darst. derselben u. Abspaltung von CO_2 . F. Hemmelmayr d. Ä. u. Th. Meyer. 148 u. f.
- Monochlor- α -resodicarbonsaures Barium:** Darst. u. Eigensch. desselben. F. Hemmelmayr d. Ä. u. Th. Meyer. 154.
- Monochlor- α -resodicarbonsaures Silber:** Darst. desselben u. Eigensch. F. Hemmelmayr d. Ä. u. Th. Meyer. 154.
- Monochlor- β -resorcylsäure:** Darst. derselben u. Abspaltung von CO_2 . F. Hemmelmayr d. Ä. u. Th. Meyer. 148 u. f.
- Monomethyläther des α -Resodicarbonsäuredimethylesters:** Darst. desselben. F. Hemmelmayr d. Ä. u. Th. Meyer. 155.

N.

- Natrium:** Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen. Die Elektrolyse von Na-Hg-Legierungen verschiedener Zusammensetzung. R. Kremann, H. Krieghammer u. P. Gruber-Rehenburg. 515—529.
- 1, 5-Nitraminoanthrachinon:** Kondensation desselben mit 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäurechlorid. A. Rollett. 135.
- 5-Nitro-4, 6-dibrompyrogalloltrimethyläther:** Darst. desselben aus Dibrompyrogalloltrimethyläther u. Einw. von HBr in Eisessig auf denselben. M. Kohn u. S. Grün. 81 u. f.
- 6-Nitro-4, 5-dibrompyrogalloltrimethyläther:** Darst. desselben aus Dibrompyrogalloltrimethyläther. M. Kohn u. S. Grün. 90.
- p-Nitrophenylazoaminophenyl-naphthalin:** Darst. desselben aus Amino-1-phenyl-naphthalin u. Reduktion zu Diamino-1-phenyl-naphthalin. R. Weiß u. K. Woidich. 458.
- Nitro-1-phenyl-naphthalin:** Darst. desselben aus 1-Phenyl-naphthalin u. Reduktion zu Amino-1-phenyl-naphthalin. R. Weiß u. K. Woidich. 457.
- 5-Nitropyrogallol:** Darst. desselben aus 5-Nitropyrogalloltrimethyläther. M. Kohn u. S. Grün. 83.
- N-Nitroso-2-oxy-3-nitro-5-brombenzylanilin:** Darst. desselben aus Dibromoxybenzylanilin. M. Kohn u. A. Rosenfeld. 127.
- α -u.- β -Nitrotetralin:** Trennung u. Reduktion derselben. J. Lindner u. A. Siegel. 226.

O.

- Ölsäure:** Destillation, Sulfurierung, Behandlung mit ZnCl_2 . A. Blumenstock. 338 u. f.
- 2-Oxy-3-brom-5-nitrobenzylacetat:** Darst. desselben aus 3, 5-Dibrom-2-oxy-benzylbromid. M. Kohn u. A. Rosenfeld. 126.
- 2-Oxy-3-nitro-5-brombenzylacetat:** Darst. desselben aus 3, 5-Dibrom-2-oxy-benzylbromid. M. Kohn u. A. Rosenfeld. 126.
- 4-Oxy-3-nitro-5-brombenzylacetat:** Darst. desselben aus Dibrom-p-oxybenzylbromid. M. Kohn u. A. Rosenfeld. 129.

P.

- Paraffin:** Isolierung eines Paraffins aus der Walnußrinde. J. Zellner. 320 u. f.
- 2, 3, 4, 6, 7-Pentabrom-1-naphthol:** Darst. desselben u. Umwandlung in 2, 3, 6, 7-Tetrabrom-1, 4-naphthochinon. M. Kohn u. L. Schwarz. 351.

- Pentachloräthan:** Binäre Systeme desselben mit Benzol, Essigsäureäthylester, Aceton, Äthyläther, Essigsäuremethylester. G. Weißenberger, F. Schuster, H. Pamer. 292 u. f.
- Pentachloräthan:** Binäre Systeme desselben mit Benzol, Aceton, Essigsäuremethylester, Essigsäureäthylester, Äthyläther. G. Weißenberger, F. Schuster u. H. Pamer. 285 u. f.
- Phenol:** Binäre Systeme desselben mit Methyl-, Äthyl-, Isopropyl-, Isobutylalkohol u. Aceton. G. Weißenberger, R. Henke u. E. Sperling. 490.
- Phenol-2, 4-disulfochlorid:** Darst. desselben aus Phenol u. Chlorsulfonsäure. J. Pollak u. E. Gebauer-Fülneegg. 395.
- Phenol-2, 4, 6-trisulfochlorid:** Darst. desselben aus Phenol u. Chlorsulfonsäure. J. Pollak u. E. Gebauer-Fülneegg. 396.
- Phenylacetaldehyd:** Darst. desselben u. Bestrahlung mit ultraviolettem Licht. A. Franke u. F. Sigmund. 71 u. f.
- 1-Phenyldialin:** Darst. desselben aus 1-Tetralon u. Phenylmagnesiumbromid u. Dehydrierung zu 1-Phenylnaphthalin. R. Weiß u. K. Woidich. 455 u. f.
- 1-Phenylnaphthalin:** Darst. desselben aus 1-Phenyldialin, Sulfurierung, Bromierung u. Nitrierung. R. Weiß u. K. Woidich. 455 u. f.
- 1-Phenylnaphthalinsulfosaures Natrium:** Darst. desselben aus 1-Phenylnaphthalin. R. Weiß u. K. Woidich. 457.
- Phosphide:** Elektrolysenversuche mit Metallsulfiden, beziehungsweise Phosphiden. R. Kremann u. O. Baukovic. 555—557.
- Platane:** Über die chem. Zusammensetzung der Rinde derselben. J. Zellner. 325 u. f.
- Platanolsäure:** Isoliert aus der Platanenrinde. J. Zellner. 327 u. f.
- Primärlignin:** Darst. desselben aus Fichtenholz und Umwandlung in Derivate. A. Friedrich u. J. Diwald. 39 u. f.
- Primärlignin:** Darst. desselben aus dem Holz der Weißbuche. A. Friedrich u. B. Brüda. 605 u. f.
- Propionamid- α -sulfosäure:** Darst. derselben aus α -Brompropionamid u. Bildung des Ammoniumsalzes. R. Andreasch. 27.
- Propionsäure:** Binäre Systeme derselben mit β -Naphthylamin. R. Kremann, G. Weber, u. K. Zechner. 217.
- Protalnulin:** Isolierung aus der Schwarzerlenrinde. J. Zellner. 315 u. f.
- Pyridin-2-benzolsulfamid:** Darst. desselben. L. Schmid u. B. Becker. 674.
- Pyridinsalz des 2, 4, 6-Trichlor-3, 5-dinitrophenols.** M. Kohn u. M. Heller. 96.
- Pyrogallol:** Molekülverbindungen desselben mit Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Essigsäureäthylester. G. Weißenberger, F. Schuster u. R. Henke. 47 u. f.
- Pyrogalloltrimethyläther:** Darst. desselben u. Umwandlung in 4, 6-Dibrompyrogalloltrimethyläther.

Qu.

- Quecksilber:** Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen. Die Elektrolyse von Na-Hg-Legierungen verschiedener Zusammensetzung. R. Kremann, H. Krieghammer u. P. Gruber-Rehenburg. 515—529.
- Quecksilber:** Versuche der Rückdrängung der Diffusion von Zn, Cd, Pb, Sn u. Bi in Quecksilber durch Gleichstrom. R. Kremann u. A. Hrasovec. 409—451.

R.

- α -Resodicarbonsäure:** Abspaltung von CO_2 u. Versuch zur Nitrierung derselben. F. Hemmelmayr d. Ä. u. Th. Meyer. 147 u. f.
- β -Resodicarbonsäure:** Abspaltung von CO_2 u. Versuch zur Nitrierung derselben. F. Hemmelmayr d. Ä. u. Th. Meyer. 147 u. f.
- Resorcin:** Binäre Systeme desselben mit Äthylalkohol, Äthyläther, Aceton. G. Weißenberger, R. Henke u. L. Bregmann. 472 u. f.
- Resorcin-4, 6-disulfamid:** Darst. desselben aus Resorcindisulfochlorid. J. Pollak u. E. Gebauer-Fülneegg. 508.
- Resorcin-4, 6-disulfanilid:** Darst. desselben aus Resorcindisulfochlorid u. Kupplung mit diazotiertem *p*-Nitränilin. J. Pollak u. E. Gebauer-Fülneegg. 507 u. f.

- Resorcin-4, 6-disulfochlorid:** Darst. desselben aus Resorcin u. Chlorsulfonsäure. Umwandlung in Resorcindisulfanilid u. Resorcindisulfamid. J. Pollak u. E. Gebauer-Fülneegg. 506 u. f.
- Resorcin-4, 6-disulfosäure:** Darst. derselben aus Resorcin u. Chlorsulfonsäure. J. Pollak u. E. Gebauer-Fülneegg. 505.
- Resorcin-2, 4, 6-trisulfanilid:** Darst. desselben aus Resorcin-2, 4, 6-trisulfochlorid. J. Pollak u. E. Gebauer-Fülneegg. 511.
- Resorcin-2,4,6-trisulfochlorid:** Darst. desselben aus Resorcin u. Chlorsulfonsäure u. Umwandlung in Resorcintrisulfanilid u. Trichlorbenzoldisulfochlorid. J. Pollak u. E. Gebauer-Fülneegg. 510 u. f.
- α -, β - u. γ -Resorcylsäure:** Abspaltung von CO_2 . F. Hemmelmayr d. Ä. u. Th. Meyer. 144 u. f.
- Rubidiumtartrat:** Löslichkeit u. Eignung desselben zum analyt. Nachweis des Rubidiums. L. Moser u. E. Ritschel. 14.
- Rubidiumkobaltinitrit:** Eignung desselben zum analyt. Nachweis des Rubidiums. L. Moser u. E. Ritschel. 13 u. f.
- Rubidiumperchlorat:** Löslichkeit u. Eignung desselben zum analyt. Nachweis des Rubidiums. L. Moser u. E. Ritschel. 11 u. f.
- Rubidiumphosphorwolframat:** Löslichkeit u. Eignung desselben zum Nachweis des Rubidiums. L. Moser u. E. Ritschel. 19.
- Rubidumpikrat:** Löslichkeit u. Eignung desselben zum analyt. Nachweis des Rubidiums. L. Moser u. E. Ritschel. 12 u. f.
- Rubidium-Silber-Gold-Halogenide:** Fr. Emich. 261 u. f.
- Rubidiumsilikomolybdat:** Eignung desselben zum Nachweis des Rubidiums. L. Moser u. E. Ritschel. 19.
- Rubidium-Silber-Gold-Halogenide u. über die Trennung des Caesiums vom Rubidium.** J. Vogel. 266 u. f.
- Rubidium-Zinn(IV)bromid:** Eignung desselben zum Nachweis des Rubidiums. L. Moser u. E. Ritschel. 17 u. f.
- Rubidium-Zinn(IV)chlorid:** Eignung desselben zum Nachweis des Rubidiums. L. Moser u. E. Ritschel. 16 u. f.

S.

- Salicylaldehyd:** Binäre Systeme desselben mit Phenol, α - u. β -Naphthol, Hydrochinon, Pyrogallol, *o*-Nitrophenol, 1,2,4-Dinitrophenol u. Pikrinsäure. R. Kremann u. E. Zechner. 186 u. f.
- Salicylaldehyd:** Binäre Systeme desselben mit Äthylalkohol, Äthyläther, Aceton, Benzol. G. Weißenberger, R. Henke u. L. Bregmann. 474 u. f.
- Salicylsäure:** Binäre Systeme derselben mit *p*-Toluidin, α - u. β -Naphthylamin, *o*-, *m*- u. *p*-Phenylendiamin. R. Kremann, G. Weber u. K. Zechner. 205 u. f.
- Sativinsäure:** Gewinnung aus den Fettsäuren der Lindenrinde. J. Zellner. 618 u. f.
- Schwarzerle:** Über die chem. Zusammensetzung der Rinde derselben. J. Zellner. 312 u. f.
- Schwefelkohlenstoff:** Molekülverbindungen desselben mit *o*-, *m*- u. *p*-Kresol. G. Weißenberger, F. Schuster u. K. Wojnoff. 3 u. f.
- Silber:** Die Elektrolyse von geschmolzenen Legierungen des Silbers mit Sn, Sb, Bi u. Pb. R. Kremann u. K. Bayer. 649—659.
- Silberhalogenide:** Isomorphieverhältnisse der Cupro- u. Silberhalogenide. E. Reichel. 355—382.
- Sonchus arvensis L.:** Über die chem. Zusammensetzung. F. Stern u. J. Zellner. 459 u. f.
- Stearolakton:** Über die Darstellung desselben. A. Blumenstock. 337 u. f.
- Sulfoessigsäuremonoäthylester:** Darst. desselben aus Chloressigsäureäthylester. R. Andreasch. 639.
- Sulfoessigsäures Guanidin:** Darst. desselben. R. Andreasch. 643.
- α -Sulfopropionsäuremonoäthylester:** Darst. desselben aus α -Brompropionsäureäthylester. R. Andreasch. 640.

T.

- 2, 3, 4, 6-Tetrabromanisol:** Eigensch. desselben. M. Kohn u. S. Sußmann. 578.
- Tetrabrombutyraldehyd:** Bildung desselben aus Paraldehyd. R. Dworzak. 255 u. f.
- Tetrabromhydrochinondimethyläther:** Darst. desselben aus 2, 6-Dibrom-3, 5-dinitrohydrochinondimethyläther. M. Kohn u. M. Heller. 98.
- 2, 3, 6, 7-Tetrabrom-1, 4-naphthochinon:** Darst. desselben u. Umwandlung in 3, 6, 7-Tribrom-2-oxy-1, 4-naphthochinon u. 3, 6, 7-Tribrom-2-anilido-1, 4-naphthochinon. M. Kohn u. L. Schwarz. 351 u. f.
- Tetrabromphenol:** Umwandlung desselben in Tribromchinon u. 2, 3, 4-Tribrom-6-nitrophenol. M. Kohn u. S. Sußmann. 579.
- Tetra-*n*-butylblei:** Darst. desselben. R. Danzer. 242 u. f.
- Tetrahydrophenyl-1-naphthalin:** Darst. desselben aus α -Naphthylmagnesiumbromid u. Zyklohexanon u. Dehydrierung zu 1-Phenyl-naphthalin. R. Weiß u. K. Woidich. 456 u. f.
- 5, 6-Tetramethylenchinaldin:** Darst. desselben, Löslichkeit des Jodides u. Pikrates. J. Lindner u. M. Staufer. 237 u. f.
- 6, 7-Tetramethylenchinaldin:** Darst. desselben, Löslichkeit des Jodides u. Pikrates, Umwandlung in Methylantrapyridin. J. Lindner u. M. Staufer. 237 u. f.
- 7, 8-Tetramethylenchinaldin:** Darst. desselben u. Umwandlung in Salze. J. Lindner u. A. Siegel. 227 u. f.
- Toluol:** Molekülverbindungen desselben mit *o*-, *m*- u. *p*-Kresol. G. Weißenberger, F. Schuster u. K. Wojnoff. 1 u. f.
- Tribromacetal:** Darst. desselben aus Paraldehyd. R. Dworzak. 257 u. f.
- 3, 6, 7-Tribrom-2-anilido-1, 4-naphthochinon:** Darst. desselben. M. Kohn u. L. Schwarz. 352.
- 2, 4, 6-Tribromanisol:** Darst. desselben aus 2, 4-Dibromanisol. M. Kohn u. S. Sußmann. 580.
- 3, 4, 5-Tribromanisol:** Darst. desselben aus Tribromphenol u. Umwandlung in 3, 4, 5-Tribrom-2, 6-dinitroanisol. M. Kohn u. G. Soltész. 249 u. f.
- Tribromanisol (1-Methoxy-2, 4, 6-tribrombenzol):** Darst. desselben aus Tribromphenol u. Nitrierung. M. Kohn u. A. Segel. 668.
- Tribromchinon:** Darst. desselben aus 2, 3, 6-Tribrom-4-chlorphenol. M. Kohn u. A. Rosenfeld.
- Tribromchinon:** Darst. desselben aus Tetrabromphenol. M. Kohn u. S. Sußmann. 579.
- 2, 3, 6-Tribrom-4-chloranisol:** Darst. aus Tribromchlorphenol u. Nitrierung desselben. M. Kohn u. A. Rosenfeld. 111.
- 2, 3, 6-Tribrom-4-chlorbenzoylphenol:** Darst. desselben aus Tribromchlorphenol. M. Kohn u. A. Rosenfeld. 112.
- Tribromchlorzyklohexadienon:** Darst. desselben aus *p*-Chlorphenol, Umwandlung in 2, 6-Dibrom-4-chlorphenol u. 2, 3, 6-Tribrom-4-chlorphenol. M. Kohn u. A. Rosenfeld. 109 u. f.
- 2, 3, 6-Tribrom-4-chlor-5-nitroanisol:** Darst. desselben aus Tribromchloranisol u. Entmethylierung. M. Kohn u. A. Rosenfeld. 111.
- 2, 3, 6-Tribrom-4-chlor-5-nitrophenol:** Darst. desselben aus Tribromchlornitroanisol. M. Kohn u. A. Rosenfeld. 111.
- 2, 3, 6-Tribrom-4-chlorphenol:** Darst. desselben aus Tribromchlorzyklohexadienon, Methylierung u. Umwandlung in Tribromchinon. M. Kohn u. A. Rosenfeld. 109.
- 3, 4, 5-Tribrom-2, 6-dinitroanisol:** Darst. desselben aus Tribromanisol. M. Kohn u. G. Soltész. 250.
- 4, 5, 6-Tribrom-*o*-kresol:** Darst. desselben aus Dibrom-*o*-kresol u. Methylierung. M. Kohn u. G. Soltész. 250.
- Tribrom-*p*-kresol (1-Methyl-4-oxy-3, 5-tribrombenzol):** Darst. desselben aus Dibrom-*p*-kresol u. Methylierung. M. Kohn u. A. Segel. 666.
- 4, 5, 6-Tribrom-*o*-kresolmethyläther:** Darst. desselben aus Tribrom-*o*-kresol. M. Kohn u. G. Soltész. 251.
- Tribrom-*m*-kresolmethyläther (1-Methyl-3-methoxy-2, 4, 6-tribrombenzol):** Darst. desselben aus *m*-Kresol u. Nitrierung. M. Kohn u. A. Segel. 667.
- Tribrom-*p*-kresolmethyläther (1-Methyl-4-methoxy-2, 3, 5-tribrombenzol):** Darst. desselben aus Tribrom-*p*-kresol u. Nitrierung. M. Kohn u. A. Segel. 666.

- Tribromnitroanisol (1-Methoxy-2, 4, 6-tribrom-3-nitrobenzol):** Darst. desselben aus Tribromanisol u. Entmethylierung. M. Kohn u. A. Segel. 669.
- Tribromnitro-*m*-kresol (1-Methyl-3-oxy-2, 4, 6-tribrom-5-nitrobenzol):** Darst. desselben aus Tribromnitro-*m*-kresol. M. Kohn u. A. Segel. 668.
- Tribromnitro-*m*-kresolmethyläther (1-Methyl-3-methoxy-2, 4, 6-tribrom-5-nitrobenzol):** Darst. desselben aus Tribrom-*m*-kresolmethyläther u. Entmethylierung. M. Kohn u. A. Segel. 668.
- Tribromnitrophenol (1 Oxy-2, 4, 6-tribrom-3-nitrobenzol):** Darst. desselben aus Tribromnitroanisol. M. Kohn u. A. Segel. 669.
- 2, 3, 4-Tribrom-6-nitrophenol:** Darst. desselben aus 2, 3, 4, 6-Tetrabromphenol u. aus *m*-Bromphenol. M. Kohn u. S. Sußmann. 579 u. f.
- 3, 6, 7-Tribrom-2-oxy-1, 4-naphthochinon:** Darst. desselben. M. Kohn u. L. Schwarz. 352.
- 3, 4, 5-Tribromphenol:** Darst. desselben aus Dibromphenol u. Methylierung. M. Kohn u. G. Soltész. 247 u. f.
- Tribromphenolbrom:** Darst. desselben. M. Kohn u. S. Sußmann. 577.
- 4, 5, 6-Tribrom-1, 3-pyrogalloldimethyläther:** Darst. desselben aus Pyrogalloldimethyläther u. Methylierung desselben. M. Kohn u. S. Grün. 86.
- α -Trichlor- β -acetyloxy- β -(2-pyridylamino)äthan:** Darst. desselben. L. Schmid u. B. Becker. 678.
- Trichloräthylen:** Dampfdrucke der Mischungen desselben mit Zylohexanon. G. Weißenberger, F. Schuster u. R. Henke. 57 u. f.
- 2, 4, 6-Trichloranisol:** Darst. desselben aus Trichlorphenol u. Umwandlung in 2, 4, 6-Trichlor-3, 5-dinitroanisol. M. Kohn u. M. Heller. 95.
- 1, 2, 3-Trichlorbenzol-4, 6-disulfanilid:** Darst. desselben aus Trichlorbenzoldisulfchlorid. J. Pollak u. E. Gebauer-Fülnegg. 513.
- 1, 2, 3-Trichlorbenzol-4, 6-disulfochlorid:** Darst. desselben aus Resorcintrisulfchlorid u. Umwandlung desselben in Trichlorbenzoldisulfanilid. J. Pollak u. E. Gebauer-Fülnegg. 512 u. f.
- 2, 4, 6-Trichlor-3, 5-dinitroanisol:** Darst. desselben aus Trichloranisol u. Entmethylierung. M. Kohn u. M. Heller. 95.
- 2, 4, 6-Trichlor-3, 5-dinitrophenol:** Darst. aus Trichlordinitroanisol u. Bildung des Kali- u. Pyridinsalzes. M. Kohn u. M. Heller. 95 u. f.
- Trichloressigsäure:** Binäre Systeme derselben mit Aceton, Essigsäuremethylester, Essigsäureäthylester, Äthyläther. G. Weißenberger, F. Schuster u. H. Pamer. 281 u. f.
- Trichloressigsäure:** Binäre Systeme derselben mit Aceton, Essigsäuremethyl- u. -äthylester. G. Weißenberger, F. Schuster u. H. Pamer. 294.
- α -Trichlor- β -oxy- β -(2-pyridylamino)äthan:** Darst. desselben aus 2-Aminopyridin u. Chloral. L. Schmid u. B. Becker. 677.
- Triisobutyl-*n*-butylblei:** Darst. desselben. R. Danzer. 244.
- 2, 4, 6-Trijodanisol:** Darst. desselben aus Trijodphenol. M. Kohn u. A. Rosenfeld. 114 u. f.

U.

Uime: chem. Zusammensetzung derselben. J. Zellner. 309 u. f.

V.

- Veratrol:** Binäre Systeme desselben mit Äthylalkohol, Äthyläther, Aceton, Benzol. G. Weißenberger, R. Henke u. L. Bregmann. 473 u. f.
- Verbindung $(C_{11}H_{20}O_2)_n$** isoliert aus der Ulmenrinde. J. Zellner. 311.
- Verbindung $(C_{12}H_{24}O)_n$** isoliert aus der Ulmenrinde. J. Zellner. 309 u. f.
- Verbindung $C_{15}H_{13}O_2NHg$** erhalten aus Benzalanilin u. Quecksilberacetat. Georg Sachs. 142.
- Verbindung $C_{17}H_{28}O_2$** isoliert aus der Walnußrinde. J. Zellner. 323.
- Verbindung $C_{17}H_{32}O_2$ oder $C_{18}H_{34}O_2$** erhalten aus der Weißbuchenrinde. J. Zellner. 624.
- Verbindung $C_{20}H_{36}O$:** Isolierung derselben aus der Walnußrinde. J. Zellner. 321.
- Verbindung $C_{20}H_{38}O$** isoliert aus dem Vogelleim. J. Braunhauser. 637.

- Verbindung** $C_{22}H_{38}O$ isoliert aus der Walnußrinde. J. Zellner. 322.
Verbindung $C_{22}H_{38}O_3$ isoliert aus der Lindenrinde. J. Zellner. 620.
Verbindung $C_{22}H_{38}O_3$ isoliert aus der Weißbuchenrinde. J. Zellner. 626.
Verbindung $C_{24}H_{42}O$ isoliert aus der Walnußrinde. J. Zellner. 321 u. f.
Verbindung $C_{24}H_{42}O$ isoliert aus Vogelleim. J. Braunhauser. 634.
Verbindung $C_{24}H_{40}O_3$ (Platanolsäure?) isoliert aus der Rinde des Hartriegels. J. Zellner. 614 u. f.
Verbindung $C_{24}H_{42}O_2$ isoliert aus der Platanenrinde. J. Zellner. 326.
Verbindung $C_{24}H_{44}O + H_2O$ isoliert aus der Platanenrinde. J. Zellner. 327.
Verbindung $C_{26}H_{44}O + H_2O$ isoliert aus der Rinde des Hartriegels. J. Zellner. 611 u. f.
Verbindung $C_{26}H_{44}O + H_2O$ isoliert aus der Weißbuchenrinde. J. Zellner. 623.
Verbindung $C_{26}H_{44}O_2$ Acetylderivat der Verb. $C_{24}H_{42}O$. J. Braunhauser. 635.
Verbindung $C_{27}H_{46}O + H_2O$ isoliert aus der Ulmenrinde. J. Zellner. 309 u. f.
Verbindung $C_{27}H_{20}ON_2$ erhalten aus Dehydrobenzal-di- β -naphthol u. Hydrazinhydrat. M. Kohn u. L. Schwarz. 278.
Verbindung $C_{28}H_{22}O_2$ erhalten aus Dehydrobenzal-di- β -naphthol u. CH_3MgI . M. Kohn u. L. Schwarz. 277.
Verbindung $C_{28}H_{46}O_2$ Acetylprodukt der Verb. $C_{26}H_{44}O + H_2O$. J. Zellner. 623.
Verbindung $C_{28}H_{48}O$ isoliert aus der Rinde der Linde. J. Zellner. 618.
Verbindung $C_{30}H_{62}$ isoliert aus Vogelleim. J. Braunhauser. 633.
Verbindung $C_{30}H_{52}O$ isoliert aus der Rinde des Hartriegels. J. Zellner. 611 u. f.
Verbindung $C_{31}H_{42}O_{12}$ erhalten aus Primärlignin. A. Friedrich u. J. Diwald. 42.
Verbindung $C_{33}H_{24}O_2$ erhalten aus Dehydrobenzal-di- β -naphthol u. C_6H_5MgBr . M. Kohn u. L. Schwarz. 278.
Verbindung $C_{33}H_{36}O_{10}N$ erhalten aus Primärlignin. A. Friedrich u. J. Diwald. 43.
Verbindung $C_{36}H_{74}$ isoliert aus der Platanenrinde. J. Zellner. 326 u. f.
Verbindung $C_{37}H_{44}O_{14}$ erhalten aus Primärlignin. A. Friedrich u. J. Diwald. 40.
Verbindung $C_{40}H_{50}O_{14}$ erhalten aus Primärlignin. A. Friedrich u. J. Diwald. 44.
Verbindung $C_{60}H_{60}O_{17}$ erhalten aus Primärlignin. A. Friedrich u. J. Diwald. 44.

W.

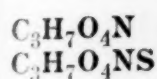
- Wachsalkohol F = 85°**: Isolierung aus der Schwarzerlenrinde. J. Zellner. 312 u. f.
Walnuß: Über die chem. Zusammensetzung der Rinde derselben. J. Zellner. 320 u. f.
Weißbuche: Über die chem. Zusammensetzung der Rinde derselben. J. Zellner. 622 u. f.
Weißbuchenholz: Über die chem. Zusammensetzung desselben. A. Friedrich u. B. Bruda. 603 u. f.
Wismut: Elektrolyse geschmolzener Wismut-Zinn-Legierungen. R. Kremann, H. Krieghammer u. A. Tröster. 531—539.
Wismut: Versuche der Rückdrängung der Diffusion von Bi in Hg durch Gleichstrom. R. Kremann u. A. Hrasovec. 436 u. f.
Wismutchlorid: Eignung desselben zum Nachweis des Caesiums. L. Moser u. E. Ritschel. 18.

Z.

- Zimtaldehyd**: Binäre Systeme desselben mit α - u. β -Naphthol, *o*-, *m*- u. *p*-Nitrophenol, Resorcin u. Brenzkatechin. R. Kremann u. E. Zechner. 181 u. f.
Zimtsäure: Binäre Systeme derselben mit *p*-Toluidin, α - u. β -Naphthylamin, *o*-, *m*- u. *p*-Phenylendiamin. R. Kremann, G. Weber u. K. Zechner. 209 u. f.
Zink: Versuche der Rückdrängung der Diffusion von Zink in Quecksilber durch Gleichstrom. R. Kremann u. A. Hrasovec. 412 u. f.
Zinn: Versuche der Rückdrängung der Diffusion von Sn in Hg durch Gleichstrom. R. Kremann u. A. Hrasovec. 430 u. f.
Zinn: Elektrolyse geschmolzener Wismut-Zinn-Legierungen. R. Kremann, H. Krieghammer u. A. Tröster. 531—539.
Zinn: Die Elektrolyse geschmolzener Zinn-Cadmium-Legierungen. R. Kremann u. O. Baukovac. 541—546.
Zyklohexanon: Molekülverbindungen desselben mit Essigsäureäthylester. G. Weißenberger, F. Schuster u. R. Henke. 54 u. f.

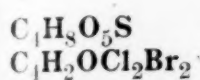
Formelregister.

C₃-Gruppe.

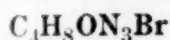


Iminoallophanylmethansulfosäure (Acetylguanidinsulfosäure)
Propionamid- α -sulfosäure

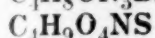
C₄-Gruppe.



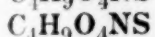
Sulfoessigsäuremonoäthylester
2, 4-Dichlor-3, 6-dibromphenol od. 2, 4-Dichlor-5, 6-dibromphenol



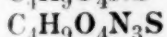
α -Brompropionylguanidin



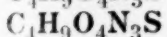
Butyramid- α -sulfosäure



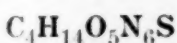
Isobutyramid- α -sulfosäure



Guanido- α -sulfopropionsäure

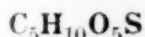


Iminoallophanyläthan- α -sulfosäure (Propionylguanidin- α -sulfosäure)

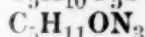


Sulfoessigsäures Guanidin

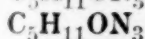
C₅-Gruppe.



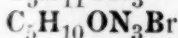
α -Sulfopropionsäuremonoäthylester



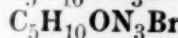
Butyrylguanidin



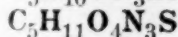
Isobutyrylguanidin



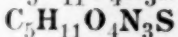
α -Bromisobutyrylguanidin



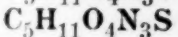
α -Brombutyrylguanidin



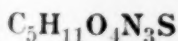
Guanido- α -sulfobuttersäure



Guanido- α -sulfoisobuttersäure

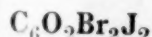


Iminoallophanyl-propan α -sulfosäure (Butyrylguanidin- α -sulfosäure)

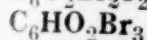


β -(Iminoallophanylpropan)- α -sulfosäure (Isobutyrylguanidin-sulfosäure)

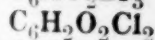
C₆-Gruppe.



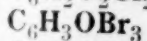
2, 6-Dibrom-3, 5-dijodchinon



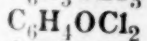
Tribromchinon



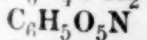
2, 6-Dichlorchinon



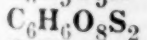
3, 4, 5-Tribromphenol



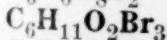
2, 4-Dichlorphenol



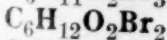
5-Nitropyrogallol



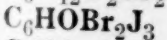
Resorcin-4, 6-disulfosäure



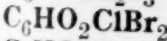
Tribromacetal



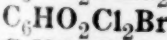
Dibromacetaldehydacetal



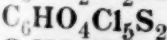
3, 5-Dibrom-2, 4, 6-trijodphenol



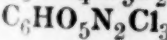
2-Chlor-3, 6-dibromchinon od. 2-Chlor-5, 6-dibromchinon



2, 6-Dichlor-3-bromchinon



1, 2, 3-Trichlorbenzol-4, 6-disulfochlorid



2, 4, 6-Trichlor-3, 5-dinitrophenol

$C_6H_2OCIBr_3$	Tribromchlorecklohexadienon
$C_6H_2OCIBr_3$	2, 3, 6-Tribrom-4-chlorphenol
$C_6H_2OCl_2Br_2$	2, 6-Dichlor-3, 4-dibromphenol
$C_6H_2OCl_2Br_2$	2, 6-Dichlor-4-bromphenolbrom
$C_6H_2OCl_2Br_2$	2, 4-Dichlor-6-bromphenolbrom
$C_6H_2O_3NBr_3$	Tribromnitrophenol (1-Oxy-2, 4, 6-tribrom-3-nitrobenzol)
$C_6H_2O_3NBr_3$	2, 3, 4-Tribrom-6-nitrophenol
$C_6H_2O_5N_2Br_2$	2, 4-Dinitro-3, 5-dibromphenol
$C_6H_3OCIBr_2$	2, 6-Dibrom-4-chlorphenol
$C_6H_3OCIBr_2$	2, 6-Dibrom-4-chlorphenol
$C_6H_3OClJ_2$	2, 6-Dijod-4-chlorphenol
$C_6H_3OCl_2J$	2, 4-Dichlor-6-jodphenol
$C_6H_3OBrJ_2$	2, 6-Dijod-4-bromphenol
$C_6H_3OBr_2J$	2, 4-Dibrom-6-jodphenol
$C_6H_3O_7Cl_3S_3$	Phenol-2, 4, 6-trisulfochlorid
$C_6H_3O_8Cl_3S_3$	Resorcin-2, 4, 6-trisulfochlorid
$C_6H_4O_5Cl_2S_2$	Phenol-2, 4-disulfochlorid
$C_6H_4O_6Cl_2S_2$	Resorcin-4, 6-disulfochlorid
$C_6H_8O_6N_2S_2$	Resorcin-4, 6-disulfamid
$C_6HO_3NClIBr_3$	2, 3, 6-Tribrom-4-chlor-5-nitrophenol
$C_6HO_3NCl_2Br_2$	2, 6-Dichlor-3, 4-dibrom-5-nitrophenol
$C_6HO_3NCl_2Br_2$	2, 4-Dichlor-3, 6-dibrom-5-nitrophenol od. 2, 4-Dichlor-5, 6-dibrom-3-nitrophenol
$C_6HO_5N_2ClIBr_2$	2, 6-Dibrom-4-chlor-3, 5-dinitrophenol
$C_6HO_5N_2Cl_2Br$	2, 4-Dichlor-6-brom-3, 5-dinitrophenol
$C_6HO_5N_2Cl_2Br$	2, 6-Dichlor-4-brom-3, 5-dinitrophenol

C₇-Gruppe.

$C_7H_5Br_3$	Tribromanisol (1-Methoxy-2, 4, 6-tribrombenzol)
$C_7H_{12}O$	Hexahydrobenzaldehyd
$C_7H_4O_4Cl_2$	Dichlor- β -resorecylsäure
$C_7H_5OBr_3$	2, 5-Dibrom-2-oxybenzylbromid
$C_7H_5OBr_3$	4, 5, 6-Tribrom- <i>o</i> -kresol
$C_7H_5OBr_3$	3, 4, 5-Tribromanisol
$C_7H_5OBr_3$	Tribrom- <i>p</i> -kresol (1-Methyl-4-oxy-3, 5-tribrombenzol)
$C_7H_5OJ_3$	2, 4, 6-Trijodanisol
$C_7H_5O_4Cl$	Monochlor- β -resorecylsäure
$C_7H_6OBr_2$	Dibrom- <i>p</i> -kresol (1-Methyl-4-oxy-3, 5-dibrombenzol)
$C_7H_6OBr_2$	Dibrom- <i>o</i> -kresol (1-Methyl-2-oxy-3, 5-dibrombenzol)
$C_7H_3OBr_2J_3$	3, 5-Dibrom-2, 4, 6-trijodanisol
$C_7H_3O_5N_2Cl_3$	2, 4, 6-Trichlor-3, 5-dinitroanisol
$C_7H_3O_5N_2Br_3$	3, 4, 5-Tribrom-2, 6-dinitroanisol
$C_7H_4OCIBr_3$	2, 3, 6-Tribrom-4-chloranisol
$C_7H_4OCl_2Br_2$	2, 6-Dichlor-3, 4-dibromanisol
$C_7H_4OCl_2Br_2$	2, 4-Dichlor-3, 6-dibromanisol od. 2, 4-Dichlor-5, 6-dibromanisol
$C_7H_4O_3NBr_3$	Tribromnitro- <i>m</i> -kresol (1-Methyl-3-oxy-2, 4, 6-tribrom-3-nitrobenzol)
$C_7H_4O_3NBr_3$	Tribromnitroanisol (1-Methoxy-2, 4, 6-tribrom-3-nitrobenzol)
$C_7H_4O_5N_2Br_2$	2, 4-Dinitro-3, 5-dibromanisol
$C_7H_4O_5N_2Br_2$	Dibromdinitro- <i>p</i> -kresol (1-Methyl-4-oxy-3, 5-dibrom-2, 6-dinitrobenzol)
$C_7H_4O_5N_2Br_2$	Dibromdinitro- <i>o</i> -kresol (1-Methyl-2-oxy-3, 5-dibrom-4, 6-dinitrobenzol)
$C_7H_5OCIBr_2$	2, 6-Dibrom-4-chloranisol
$C_7H_5OClJ_2$	2, 6-Dijod-4-chloranisol
$C_7H_5OCl_2Br$	2, 6-Dichlor-4-bromanisol
$C_7H_5OCl_2Br$	2, 4-Dichlor-6-bromanisol
$C_7H_5OCl_2J$	2, 4-Dichlor-6-jodanisol

$C_7H_5OBrJ_2$	2, 6-Dijod-4-bromanisol
$C_7H_5OBr_2J$	2, 4-Dibrom-6-jodanisol
$C_7H_5O_3NBr_2$	Dibromnitro- <i>p</i> -kresol
$C_7H_5O_7Cl_3S_5$	<i>m</i> -Kresol-2, 4, 6-trisulfochlorid
$C_7H_6O_5S_2Cl_2$	<i>o</i> -Kresol-4, 6-disulfochlorid (2-Oxy-1-methylbenzol-3, 5-disulfochlorid)
$C_7H_6O_5S_2Cl_2$	<i>p</i> -Kresol-2, 6-disulfochlorid
$C_7H_6O_5S_2Cl_2$	<i>m</i> -Kresoldisulfochlorid
$C_7H_7ON_2Cl_3$	α -Trichlor- β -oxy- β -(2-pyridylamino)äthan
$C_7H_{11}O_7S_3N_3$	<i>m</i> -Kresol-2, 4, 6-trisulfamid
$C_7H_3O_3NCIBr_3$	2, 3, 6-Tribrom-4-chlor-5-nitroanisol
$C_7H_3O_3NCl_2Br_2$	2, 6-Dichlor-3, 4-dibrom-5-nitroanisol
$C_7H_3O_3NCl_2Br_2$	2, 4-Dichlor-3, 6-dibrom-5-nitroanisol od. 2, 4-Dichlor-5, 6-dibrom-3-nitrobenzol
$C_7H_3O_5N_2ClBr_2$	2, 6-Dibrom-4-chlor-3, 5-dinitroanisol
$C_7H_3O_5N_2Cl_2Br$	2, 4-Dichlor-6-brom-3, 5-dinitroanisol
$C_7H_3O_5N_2Cl_2Br$	2, 6-Dichlor-4-brom-3, 5-dinitroanisol
$C_7H_4O_3NClBr_2$	2, 6-Dibrom-3-nitro-4-chloranisol

C₈-Gruppe.

$C_8H_{16}O_2$	1, 1-Dimethylolhexahydrobenzol
$C_8H_4O_6Br_2$	Dibrom- β -resodicarbonsäure
$C_8H_4O_6Br_2$	Monobrom- α -resodicarbonsäure
$C_8H_5O_6Cl$	Monochlor- α -resodicarbonsäure
$C_8H_6O_2Br_4$	Tetrabromhydrochinondimethyläther
$C_8H_7OBr_3$	4, 5, 6-Tribrom- <i>o</i> -kresolmethyläther
$C_8H_7OBr_3$	Tribrom- <i>m</i> -kresolmethyläther (1-Methyl-3-methoxy-2, 3, 6-tribrombenzol)
$C_8H_7OBr_3$	Tribrom- <i>p</i> -kresolmethyläther (1-Methyl-4-methoxy-2, 3, 5-tribrombenzol)
$C_8H_8OBr_2$	Dibrom- <i>o</i> -kresolmethyläther (1-Methyl-2-methoxy-3, 5-dibrombenzol)
$C_8H_8OBr_2$	Dibrom- <i>p</i> -kresolmethyläther (1-Methyl-4-methoxy-3, 5-dibrombenzol)
$C_8H_8O_3Br_2$	4, 5-Dibrompyrogallol-1, 3-dimethyläther
$C_8H_{18}Br_2Pb$	Di- <i>n</i> -butylbleidibromid
$C_8H_6O_2Cl_2Br_2$	2, 6-Dichlor-3, 5-dibromhydrochinondimethyläther
$C_8H_6O_3NBr_3$	Tribromnitro- <i>m</i> -kresolmethyläther (1-Methyl-3-methoxy-2, 4, 6-tribrom-5-nitrobenzol)
$C_8H_6O_5N_2Br_2$	Dibromdinitro- <i>p</i> -kresolmethyläther (1-Methyl-4-methoxy-3, 5-dibrom-2, 6-dinitrobenzol)
$C_8H_6O_5N_2Br_2$	Dibromdinitro- <i>o</i> -kresolmethyläther (1-Methyl-2-methoxy-3, 5-dibrom-4, 6-dinitrobenzol)

C₉-Gruppe.

$C_9H_{10}O_3Br_2$	4, 5-Dibrompyrogalloltrimethyläther
$C_9H_{10}O_3Br_2$	4, 6-Dibrompyrogalloltrimethyläther
$C_9H_{11}O_3Br$	4-Brompyrogalloltrimethyläther
$C_9H_8O_5NBr$	2-Oxy-3-brom-5-nitrobenzylacetat
$C_9H_8O_5NBr$	4-Oxy-3-nitro-5-brombenzylacetat
$C_9H_8O_5NBr$	2-Oxy-3-nitro-5-brombenzylacetat
$C_9H_9O_2N_2Cl_3$	α -Trichlor- β -acetyloxy- β -(2-pyridylamino)äthan
$C_9H_9O_5Br_2N$	6-Nitro-4, 5-dibrompyrogalloltrimethyläther
$C_9H_9O_5NBr_2$	5-Nitro-4, 6-dibrompyrogalloltrimethyläther
$C_9H_9O_7N_2Br$	4-Brom-5, 6-dinitropyrogalloltrimethyläther

C₁₀-Gruppe.

$C_{10}H_2O_2Br_4$	2, 3, 6, 7-Tetrabrom-1, 4-naphthochinon
$C_{10}H_3O_3Br_3$	3, 6, 7-Tribrom-2-oxy-1, 4-naphthochinon

C₁₁-Gruppe.

$C_{11}H_{12}O_6$
 $C_{11}H_{16}O_3$
 $(C_{11}H_{20}O_2)_n$
 $C_{11}H_8OBr_2$
 $C_{11}H_{10}N_4S$
 $C_{11}H_{14}O_8N_6$
 $C_{11}H_{14}O_8N_6$
 $C_{11}H_6O_5N_3Cl_3$
 $C_{11}H_{10}O_2N_2S$

Monomethyläther des α -Resodicarbonsäuredimethylesters
 Benzyltrimethylolmethan
 Verbindung, isoliert aus der Ulmenrinde.
 2, 4-Dibrom-1-naphtholmethyläther
 Di-2-pyridylthioharnstoff
 Butyrylguanidinpikrat
 Isobutyrylguanidinpikrat
 Pyridinsalz des 2, 4, 6-Trichlor-3, 5-dinitrophenols
 Pyridin-2-benzolsulfamid

C₁₂-Gruppe.

$C_{12}H_{14}O_6$
 $C_{12}H_{14}N_4$
 $(H_{12}H_{21}O)_n$

Dimethyläther des β -Resodicarbonsäuredimethylesters
 Di-2-pyridylaminoäthan
 Verbindung, isoliert aus der Ulmenrinde

C₁₃-Gruppe.

$C_{13}H_{16}N_4$
 $C_{13}H_6O_2ClBr_3$
 $C_{13}H_6O_6N_2Br_2$
 $C_{13}H_{10}O_4N_3Br$
 $C_{13}H_{12}ON_2Br_2$
 $C_{13}H_{12}ON_2Br_2$

Di-2-pyridylaminopropan
 2, 3, 6-Tribrom-4-chlorbenzoylphenol
 2, 4-Dinitro-3, 5-dibrombenzoylphenol
 N-Nitroso-2-oxy-3-nitro-5-brombenzylanilin
 asym.—Dibrom-*o*-oxybenzylphenylhydrazin
 asym. Dibrom-*p*-oxybenzylphenylhydrazin

C₁₄-Gruppe.

$C_{14}H_{11}N$
 $C_{14}H_{15}N$
 $C_{14}H_{14}O_4S$
 $C_{14}H_{10}O_{10}Cl_2S_4$
 $C_{14}H_{10}O_{10}Cl_2S_4$
 $C_{14}H_{10}O_{10}Cl_2S_4$
 $C_{14}H_{10}O_{20}S_6Pb_3$
 $C_{14}H_{10}O_{12}S_4Ba+$
 $+4\frac{1}{2}H_2O$
 $C_{14}H_{12}O_2N_2Br_4$

α' -Methyl- α -anthrapyridin
 7, 8-Tetramethylenchinaldin
 Di-*m*-kresylsulfat
m-Methylphenylen-*o*-sulfonylid-*p*, *p'*-disulfochlorid
o-Methylphenylen-*o*-sulfonylid-*p*, *p'*-disulfochlorid
p-Methylphenylen-*o*-sulfonylid-*o*, *o'*-disulfochlorid
m-Kresoltrisulfosaures Blei
o-Kresolsulfonyliddisulfosaures Barium
 sym. Bisdibrom-*o*-oxybenzylhydrazin

C₁₅-Gruppe.

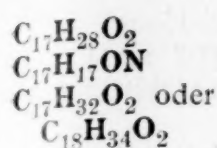
$C_{15}H_6O_3Cl_2$
 $C_{15}H_{11}O_4Br_3$
 $C_{15}H_{12}O_4Br_2$
 $C_{15}H_{13}O_2NHg$

1-Chloranthrachinon-2-carbonsäurechlorid
 4, 5, 6-Tribrom-1, 3-pyrogalloldimethyläther
 4, 5-Dibrom-2-benzoyl-1, 3-dimethyläther
 Verbindung aus Benzalanilin und Quecksilberacetat

C₁₆-Gruppe.

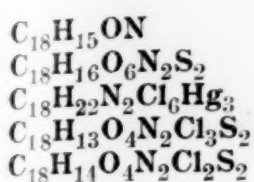
$C_{16}H_{12}$
 $C_{16}H_{14}$
 $C_{16}H_{16}$
 $C_{16}H_{11}Br$
 $C_{16}H_{13}N$
 $C_{16}H_{14}N_2$
 $C_{16}H_{36}Pb$
 $C_{16}H_{36}Pb$
 $C_{16}H_{11}O_2N$
 $C_{16}H_8O_2NBr_3$
 $C_{16}H_{10}O_3NBr_3$
 $C_{16}H_{11}O_3SNa$

1-Phenylnaphthalin
 1-Phenyldialin
 Tetrahydrophenyl-1-naphthalin
 Brom-1-phenylnaphthalin
 Amino-1-phenylnaphthalin
 Diamino-1-phenylnaphthalin
 Tetra-*n*-butylblei
 Triisobutyl-*n*-butylblei
 Nitro-1-phenylnaphthalin
 3, 6, 7-Tribrom-2-anilido-1, 4-naphthochinon
 Anilinsalz des 3, 6, 7-Tribrom-2-oxy-1, 4-naphthochinons
 1-Phenylnaphthalinsulfosaures Natrium

C₁₇-Gruppe.

Verbindung, isoliert aus der Walnußrinde
 α -Benzoylaminotetralin

Verbindung, isoliert aus der Weißbuchenrinde

C₁₈-Gruppe.

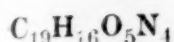
Acetylamino-1-phenylnaphthalin

Resorcin-4, 6-disulfanilid

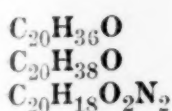
Benzaläthylamin-Quecksilberchlorid

1, 2, 3-Trichlorbenzol-4, 6-disulfanilid

1, 3-Dichlor-4, 6-disulfoanilid

C₁₉-Gruppe.

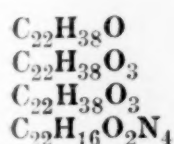
2, 4-Dinitro-3, 5-dianilidoanisol

C₂₀-Gruppe.

Verbindung, aus der Walnußrinde isoliert

Verbindung, isoliert aus dem Vogelleim

Diacetyldiamino-1-phenylnaphthalin

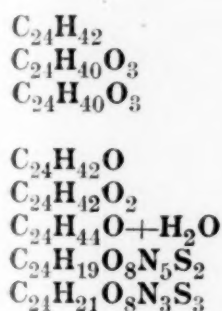
C₂₂-Gruppe.

Verbindung, isoliert aus der Walnußrinde

Verbindung, isoliert aus der Lindenrinde

Verbindung, isoliert aus der Weißbuchenrinde

p-Nitrophenylazoaminophenylnaphthalin

C₂₄-Gruppe.

Verbindung, isoliert aus der Walnußrinde

Platanolsäure

Verbindung, erhalten aus der Rinde des Hartriegels (Platanolsäure?)

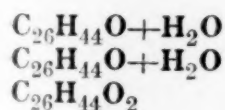
Verbindung, isoliert aus Vogelleim.

Verbindung, isoliert aus der Platanenrinde

Verbindung, isoliert aus der Platanenrinde

2, 6-Dioxy-3, 5-disulfanilido-4'-nitroazobenzol

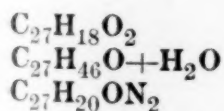
Resorcin-2, 4, 6-trisulfanilid

C₂₆-Gruppe.

Verbindung, isoliert aus der Rinde des Hartriegels

Verbindung, isoliert aus der Weißbuchenrinde

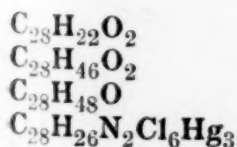
Acetylderivat der Verbindung $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}$

C₂₇-Gruppe.

Dehydrobenzal-di- β -naphthol

Verbindung, isoliert aus der Ulmenrinde

Verbindung, erhalten aus Dehydrobenzal-di- β -naphthol und Hydrazinhydrat

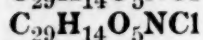
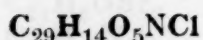
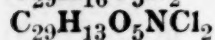
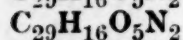
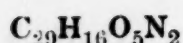
C₂₈-Gruppe.

Verbindung, erhalten aus Dehydrobenzal-di- β -naphthol

Acetylprodukt der Verbindung $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

Verbindung, isoliert aus der Rinde der Linde

Benzalbenzylamin-Quecksilberchlorid

C₂₉-Gruppe.

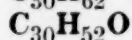
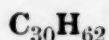
1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäureanthrachinonyl-1'-amid

1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäureanthrachinonyl-2'-amid

1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure-1'-chloranthrachinonyl-2'-amid

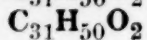
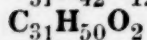
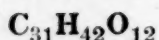
1-Chloranthrachinon-2-carbonsäureanthrachinonyl-1'-amid

1-Chloranthrachinon-2-carbonsäureanthrachinonyl-2'-amid

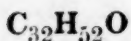
C₃₀-Gruppe.

Verbindung, isoliert aus Vogelleim

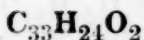
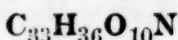
Verbindung, isoliert aus der Rinde des Hartriegels

C₃₁-Gruppe.

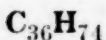
Verbindung, erhalten aus Primärlignin

 α -Amyrinformat β -Amyrinformat**C₃₂-Gruppe.**

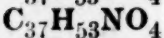
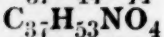
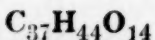
Protalnulin

C₃₃-Gruppe.Verbindung, erhalten aus Dehydrobenzal-di- β -naphthol und C_6H_5MgBr 

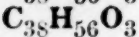
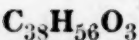
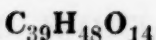
Verbindung, erhalten aus Primärlignin

C₃₆-Gruppe.

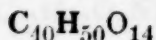
Verbindung, isoliert aus der Platanenrinde

C₃₇-Gruppe.

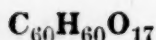
Verbindung, erhalten aus Primärlignin

 α -Amyrin-*m*-nitrobenzoat β -Amyrin-*m*-nitrobenzoat**C₃₈-Gruppe.** α -Amyrinanisat β -Amyrinanisat**C₃₉-Gruppe.**

Primärlignin

C₄₀-Gruppe.

Verbindung, erhalten aus Primärlignin

C₆₀-Gruppe.

Verbindung, erhalten aus Primärlignin

